

1/7/1  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

000995366

WPI Acc No: 1973-72647U/197348

Isocyanate-capped polyoxyethylenepolyol compsns - - for cured hydrophilic foams

Patent Assignee: GRACE & CO W R (GRAC )

Number of Countries: 005 Number of Patents: 009

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 2319706	A				197348	B
FR 2187836	A	19740222			197411	
JP 49069794	A	19740705			197436	
GB 1429711	A	19760324			197613	
CA 1042600	A	19781114			197848	
JP 79003519	B	19790223			197912	
JP 58108219	A	19830628			198331	
JP 86006084	B	19860224			198612	
DE 2319706	C	19871217			198751	

Priority Applications (No Type Date): US 72250012 A 19720503; US 72279403 A 19720810; US 73339489 A 19730308; US 73353919 A 19730423; US 73362488 A 19730521; US 73404823 A 19731009; US 74470492 A 19740516; US 75560741 A 19750321

Abstract (Basic): DE 2319706 A

Foamable compsn. for the prodn. of cured hydrophilic foams with 3-dimensional network structure comprises (I) polyoxyethylenepolyol capped by terminal NCO gps. with a functionality >2 an aq. reactant (II) and opt. a crosslinking agent (III) with a functionality >2, in which case the functionality of the polyol can be approx. 2, the molar ratio of H<sub>2</sub>O in (II) to NCO gps. in (I) being ca. 6.5-390. Foams with improved props. are obtd.

Derwent Class: A25; P73

International Patent Class (Additional): A01N-007/00; B32B-003/12; B32B-027/40; C07G-007/02; C08G-018/14; C08G-022/44; C08J-009/02

**BEST AVAILABLE COPY**

⑤

Int. Cl.:

C 08 g, 22/44

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤

Deutsche Kl.:

39 b5, 22/44

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

# Offenlegungsschrift 2 319 706

Aktenzeichen: P 23 19 706.0

Anmeldetag: 18. April 1973

Offenlegungstag: 15. November 1973

Ausstellungspriorität: —

③

Unionspriorität

④

Datum: 3. Mai 1972

⑤

Land: V. St. v. Amerika

⑥

Aktenzeichen: 250012

⑤

Bezeichnung: Verschäumbare Massen für die Herstellung von vernetzten Schaumstoffen mit dreidimensionalem Netzwerk und Verschäumungsverfahren

⑥

Zusatz zu: —

⑦

Ausscheidung aus: —

⑧

Anmelder: W.R. Grace & Co., New York, N.Y. (V.St.A.)

Vertreter gem. § 16 PatG.

Boettner, E., Dr.-Ing.; Müller, H.-J., Dipl.-Ing.;  
Berendt, Th., Dipl.-Chem. Dr.; Pat.-Anwälte, 8000 München

⑨

Als Erfinder benannt: Wood, Louis Leonard, Rockville, Md.;  
Frisch, Kurt Charles, Grosse Ile, Mich (V. St. A.)

DT 2319706

Patentanwälte  
Dr. E. Reitzner  
Dipl.-Ing. H.-J. Müller  
Dr. Th. Berendt  
D 8 München 80  
Ludwig-Crahn-Str. 38, Tel. 47 51 53

Grace 278

2319706

W.R. GRACE & CO., 3 Hanover Square, New York, N.Y. (V.St.A.)

---

Verschäumbare Massen für die Herstellung von vernetzten  
Schaumstoffen mit dreidimensionalem Netzwerk und  
Verschäumungsverfahren

---

Die vorliegende Erfindung betrifft neue verschäumbare Massen für die Herstellung von hydrophilen vernetzten Polyurethanschäumen mit verbesserten Eigenschaften sowie ein Verfahren zur Herstellung der Schaumstoffe. Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung die Herstellung von hydrophilen Schäumen aus einer durch Isocyanat-Endgruppen substituierten bzw. verschlossenen (capped) Polyoxyäthylenpolyol-Reaktionskomponente, die eine durchschnittliche Reaktions-Funktionalität von etwa 2 aufweist, sofern ein Vernetzungsmittel verwendet wird, oder eine Funktionalität von über 2 bei Abwesenheit eines solchen Mittels besitzt, und die dann mit einer großen Menge einer wässrigen Reaktionskomponente vermischt wird.

Es sind bereits zahlreiche Versuche unternommen worden, um hydrophile Polyurethanschäume herzustellen, Im typischen

309846/1054

Fall beruhten diese Versuche auf dem Einbau eines separaten hydrophilen Additivs in ein hydrophobes Polyisocyanat, und zwar während oder nach dem Zerschäumen; auf der Herstellung der Schaumstoffe unter Verwendung von Reaktionskomponenten, wie Polyoxyäthylenpolyol, Polyisocyanat und geringen, dh. nahe bei der stöchiometrischen Menge liegenden Mengen von Wasser, sowie eines Katalysators; auf der Gewinnung von Schäumen durch nicht-katalytische Reaktionen, d.h. unter Verwendung von linearen Polyoxyäthylendiolen, Diisocyanat und wechselnden Wassermengen.

Es ist nun überraschenderweise gefunden worden, daß hydrophile, vernetzte Polyurethanschäume mit verbesserten Eigenschaften dadurch hergestellt werden können, daß man einfach ein bestimmtes, durch Isocyanat-Endgruppen verschlossenes Polyoxyäthylenpolyol mit großen Mengen einer wäßrigen Reaktionskomponente umsetzt. Die so erzeugten Schäume sind typisch dadurch ausgezeichnet, daß sie ein vernetztes, d.h. nicht-lineares Molekül-Netzwerk und ein breites Spektrum von verbesserten Eigenschaften aufweisen.

Allgemein ausgedrückt, kann der vernetzte, hydrophile Schaumstoff dadurch hergestellt werden, daß man ein Polyoxyäthylenpolyol derart endständig mit einem Polyisocyanat substituiert, daß das so substituierte bzw. verschlossene Produkt eine Reaktions-Funktionalität von mindestens etwa 2 aufweist. Das so endständig substituierte Produkt wird einfach in der Weise verschäumt, daß man es mit einer wäßrigen Reaktionskomponente vereinigt. Falls das endständig substituierte Produkt und bzw. oder die wäßrige Reaktionskomponente ein geeignetes Vernetzungs-

mittel enthält, kann das endständig verschlossene Polyoxyäthylenpolyol-Produkt eine Funktionalität von annähernd 2 aufweisen. Andernfalls muß seine Funktionalität größer als 2 sein.

Während der endständigen Substitution ist es empfehlenswert, daß das Polyisocyanat mit dem Polyol in der Weise umgesetzt wird, daß das Reaktionsprodukt, das heißt das endständig substituierte Produkt, im wesentlichen frei von reaktionsfähigen Hydroxygruppen ist, hingegen mehr als zwei reaktionsfähige isocyanat-substituierte Stellen im Molekül durchschnittlich aufweist. Eine andere Methode zur Erzielung dieses erwünschten Ergebnisses besteht darin, während des Verschäumens ein Polyisocyanat, welches zwei reaktionsfähige, aktive Isocyanat-Gruppen im Durchschnitt pro Molekül enthält, in einem Reaktionssystem zur Umsetzung zu bringen, das eine polyfunktionelle reaktive Komponente aufweist, z.B. eine solche, die 3 bis etwa 6 oder mehr reaktionsfähige Amin-, Hydroxy-, Thiol- oder Carboxylat-Gruppen im Durchschnitt pro Molekül enthält. Diese letztgenannten Molekülstellen sind äußerst reaktionsfähig gegenüber den beiden reaktionsfähigen Isocyanat-Bestandteilen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Polyole sind wasserlösliche Reaktionsprodukte, die aus der in Gegenwart einer polyfunktionellen Starterverbindung, wie Wasser, Äthylen glykol, Glycerin, Pentaerythrit und Saccharose, durchgeführten Polymerisation von Äthylenoxyd stammen. Die Molekulargewichte können in einem weiten Bereich variiert werden, indem man die relativen Verhältnisse des Äthylenoxyd-Monomeren zur Starterverbindung entsprechend einstellt.

Die bevorzugt in Frage kommenden Molekulargewichte liegen in der Größenordnung eines Durchschnitts-Molekulargewichtes von etwa 200 bis etwa 20 000, vorzugsweise zwischen etwa 600 und etwa 6 000, wobei die Hydroxyl-Funktionalität etwa 2 oder mehr beträgt, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 6.

Das Polyoxyäthylenpolyol wird durch Umsetzung mit einem Polyisocyanat endständig substituiert bzw. verschlossen. Die Umsetzung kann in einer inerten, feuchtigkeits-freien Atmosphäre, z.B. unter einem Stickstoff-Schutzgas, bei Atmosphärendruck bei einer Temperatur zwischen etwa 0°C und etwa 120°C ca. 20 Stunden lang durchgeführt werden, was im einzelnen von der Temperatur und dem Grad des Rührens abhängt. Diese Umsetzung kann auch unter atmosphärischen Bedingungen durchgeführt werden, vorausgesetzt, daß das Produkt nicht einer zu starken Feuchtigkeit ausgesetzt wird. Zu den für das endständige Verschließen bzw. Substituieren des Polyoxyäthylenpolyols verwendeten Polyisocyanaten gehören Polyisocyanate und Polyisothiocyanate, die als "PAPPI-1" bekannt sind (ein Polyaryl-polyisocyanat, wie es in der USA-Patentschrift 2 683 730 definiert ist), ferner Tolylendiisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat, Benzol-1,3,5-triisocyanat, Toluol-2,4,6-triisocyanat, Diphenyl-2,4,4'-triisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Xyloldiisocyanat, Chlorphenylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat, Naphthalin-1,5-diisocyanat, Xylol- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -diisothiocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-biphenylendiisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-biphenylendiisocyanat, 2,2',5,5'-Tetramethyl-4,4'-biphenylendiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat), 4,4'-Sulfonyl-bis-(phenylisocyanat), 4,4'-Methylen-di-o-tolyliisocyanat, Äthylen-diisocyanat, Äthylendiisothiocyanat und Trimethylendiisocyanat. Gewünschtenfalls können auch Gemische aus irgend-

einem oder mehreren der vorangehend angeführten organischen Isothiocyanate oder Isocyanate verwendet werden. Die aromatischen Diisocyanate und Polyisocyanate oder die Gemische derselben, die sich besonders gut eignen, sind diejenigen, die als Handelsware leicht erhältlich sind, einen hohen Grad an Reaktionsfähigkeit aufweisen und verhältnismäßig wohlfeil sind.

Das endständige Substituieren<sup>des</sup> Polyoxyäthylenpolyols kann mit stöchiometrischen Mengen der Reaktionskomponenten durchgeführt werden. Empfehlenswerterweise wird jedoch ein Überschuß an Isocyanat verwendet, um ein vollständiges Verschließen der Endgruppen sicherzustellen. Daher kann das Verhältnis der Isocyanatgruppen zu den Hydroxylgruppen, das bei der endständigen Substitution eingehalten wird, etwa 1 bis etwa 4 Isocyanatreste auf 1 Hydroxylrest, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3 Isocyanatreste auf 1 Hydroxylrest, als Molverhältnisse ausgedrückt, betragen.

Um eine maximale Festigkeit, Lösungsmittelbeständigkeit, Wärmefestigkeit und Kompressionsfestigkeit zu erzielen, sollen die durch Isocyanatgruppen endständig verschlossenen Polyoxyäthylenpolyol-Reaktionsprodukte in einer solchen Weise formuliert werden, daß sie beim Verschäumen vernetzte Polymerisate mit dreidimensionalem Netzwerk ergeben. Um eine derartige unbegrenzte Netzwerkbildung beim Verschäumen zu erreichen, sollen die reaktionsfähigen Komponenten auf eine der folgenden Weisen formuliert werden. Erstens, falls Wasser die einzige mit den Isocyanatgruppen reaktionsfähige Komponente ist, was so zu einem Kettenwachstum während des Verschäumens führt, muß das durch Isocyanatgruppen endständig verschlossene Poly-

2319706

oxyäthylenpolyol-Reaktionsprodukt eine durchschnittliche Isocyanat-Funktionalität von über 2 und bis zu etwa 6 oder mehr aufweisen, was von der Zusammensetzung des Polyols und der des die endständige Substitution bewirkenden Verschlußmittels abhängt. Zweitens, falls das durch Isocyanat-Gruppen endständig verschlossene Polyoxyäthylenpolyol eine Isocyanat-Funktionalität von nur etwa 2 aufweist, muß das Wasser oder die wäßrige Reaktionskomponente ein gelöstes oder dispergiertes, mit Isocyanatgruppen reaktionsfähiges Vernetzungsmittel, das eine effektive Funktionalität von über 2 aufweist, enthalten, und in diesem Fall wird das reaktionsfähige Vernetzungsmittel mit dem endständig verschlossenen Polyoxyäthylenpolyol, nachdem die Vermischung erfolgt ist, zur Reaktion gebracht, und zwar während oder nach der Initiierung des Verschäumungsprozesses, oder das Vernetzungsmittel wird dem Polyisocyanat einverleibt, ob dieses nun vorgebildet ist oder in situ gebildet wird, und das entstandene Gemisch wird dann mit Wasser oder der wäßrigen Reaktionskomponente, die gegebenenfalls ein gelöstes oder dispergiertes reaktionsfähiges, isocyanat-reaktives Vernetzungsmittel enthalten, umgesetzt, was zu dem vernetzten, hydrophilen, ein unbegrenztes Netzwerk aufweisenden Polyurethanschaum führt.

Die Zellwände des vernetzten, hydrophilen Produktschaumes enthalten wenigstens 50 %, auf Trockengewicht bezogen, des endständig isocyanat-substituierten Polyoxyäthylenpolyols, exklusive Füllstoffe oder andere Zusatzstoffe.

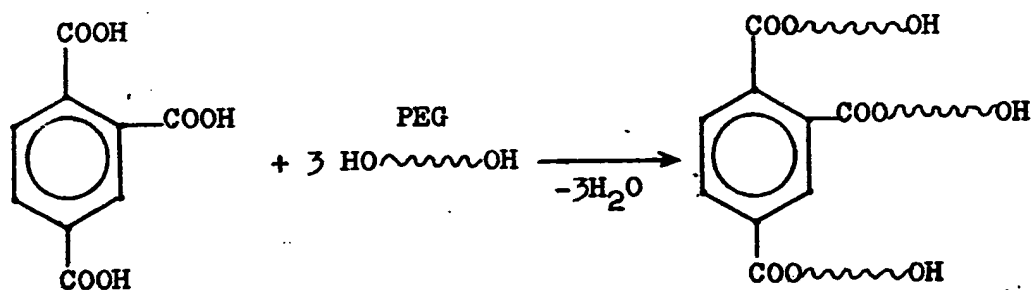
Es können mehrere verschiedene Arbeitsmethoden zur Herstellung der hydrophilen, endständig substituierten Polyoxyäthylenpolyole verwendet werden. Eine geeignete Methode

309846/1054



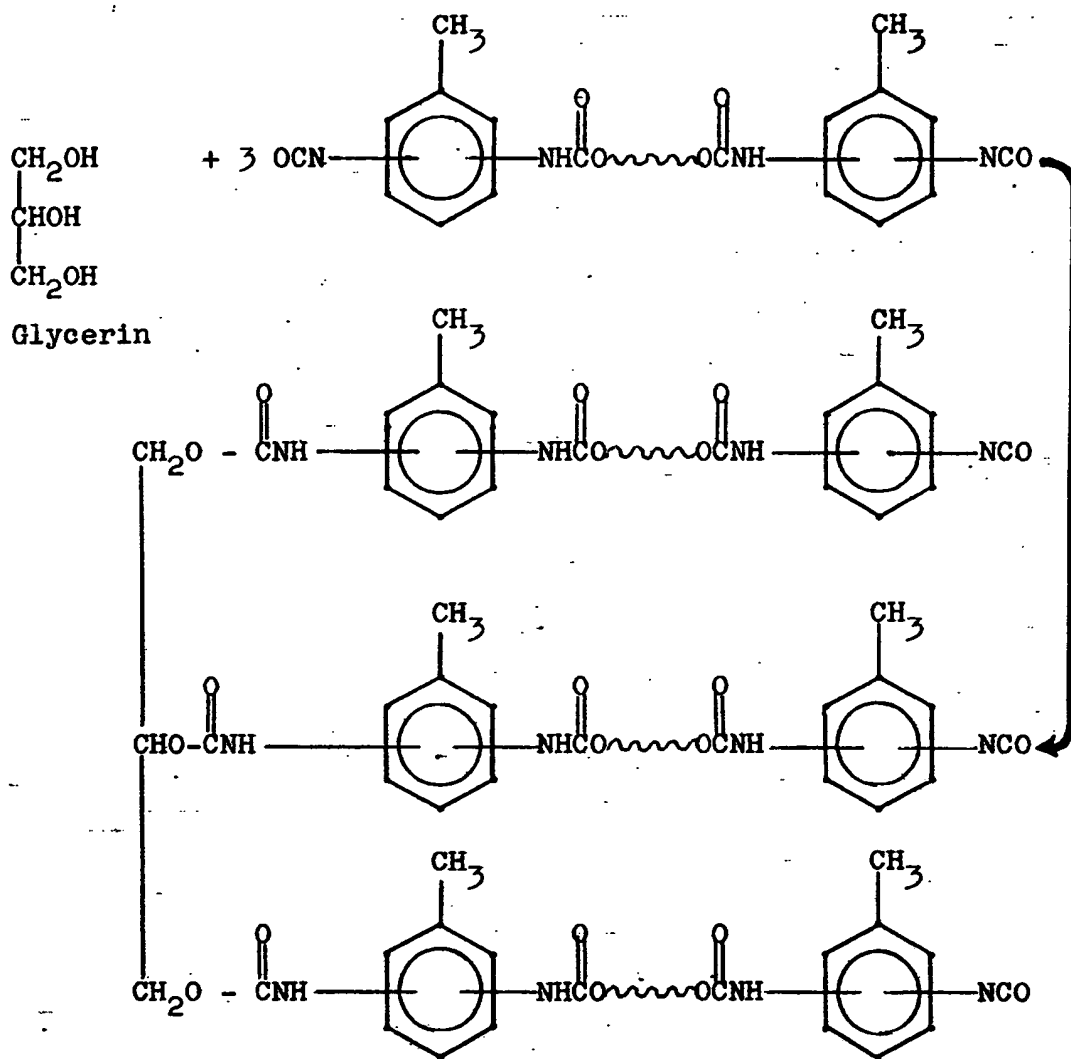
besteht darin, Äthylenoxyd in Gegenwart einer polyfunktionellen, hydroxylgruppenhaltigen Starter-Komponente, wie Glycerin, Trimethylolpropan oder Trimethyloläthan, zu polymerisieren, was zu Polyoxyäthylentriolen führt. Das Molekulargewicht dieser polymeren Triole kann weitgehend variiert werden, und zwar je nach der Zahl der Mole Äthylenoxyd, die für die Umsetzung mit der Starter-Komponente verwendet werden. Starter- bzw. Ausgangsverbindungen, wie Pentaerythrit und Saccharose, führen bei der analogen Behandlung mit Äthylenoxyd zu polymeren Polyoxyäthylentetrolen und -hexolen. Abweichend hiervon können Polyole, die sich für eine endständige Substitution durch Polyisocyanatreste eignen, auch aus Diolen, Triolen, Tetrolen, Hexolen und Polycarbonsäuren beispielsweise gemäß folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:

Reaktion I



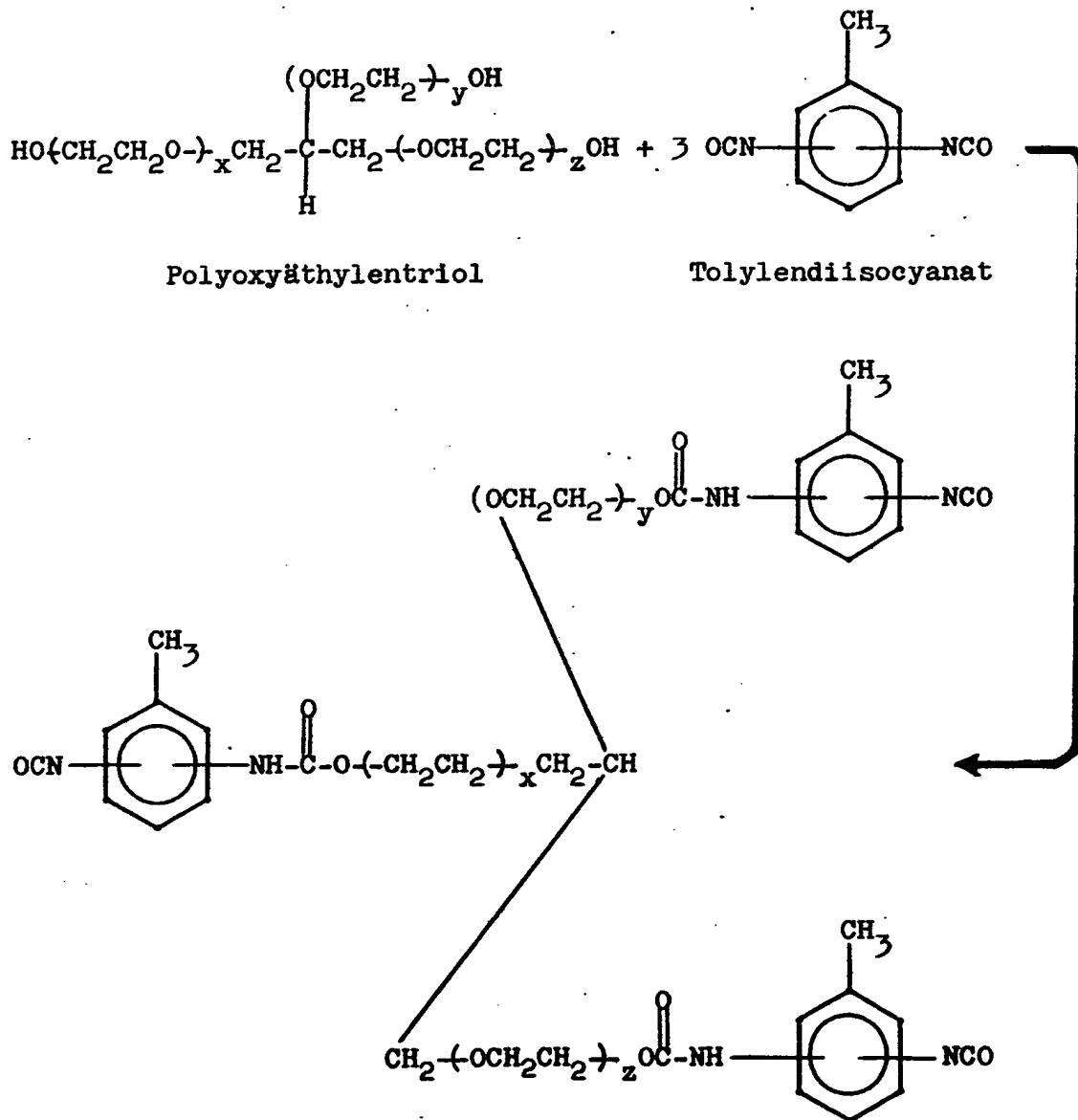
Ein technisch gut brauchbares Polyisocyanat kann durch Umsetzung eines Polyols mit überschüssigem Diisocyanat gemäß folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:

Reaktion II



Alle Polyoxyäthylendiole, -triole, -tetrole oder -hexole können durch Isocyanat-Endgruppen mittels Umsetzung mit einer zweckentsprechenden Menge eines Polyisocyanats verschlossen werden. Die endständige Substituierungs-Reaktion kann durch das folgende Reaktionsschema veranschaulicht werden:

Reaktion III



durch Isocyanatgruppen endständig verschlossenes  
 Poxypolyäthylentriol  
 (durchschnittliche Funktionalität = 3)

Offensichtlich kann die genaue Struktur des durch Isocyanat-Endgruppen verschlossenen Polyoxyäthylenpolyols außerordentlich komplex sein, und die in den oben angeführten Reaktionsschemen vereinfacht dargestellte Version soll nur dem Zweck dienen, sie im Prinzip zu veranschaulichen. Darüber hinaus können - gewünschtenfalls - Verschnitte oder Gemische der verschiedenen Polyole und bzw. oder Polyisocyanate verwendet werden, sofern die durchschnittliche Isocyanat-Gesamtfunktionalität des fertigen Urethangruppen enthaltenden Reaktionsproduktes größer als 2 ist.

Eine weitere technisch mögliche Methode zur Herstellung der durch Endgruppen verschlossenen Polyoxyäthylenpolyol-Reaktionsprodukte mit einer durchschnittlichen Isocyanat-Funktionalität von über 2 besteht darin, ein Polyoxyäthylenglykol mit einer reaktiven Funktionalität im Wert von 2 mit einem molaren Überschuß eines Diisocyanats umzusetzen, was zu einem durch Isocyanat-Endgruppen verschlossenen Polyurethanprodukt (A) führt, das eine Isocyanat-Funktionalität von 2 aufweist. Daneben wird ein Polyol, wie Pentaerythrit mit einer Reaktionsfunktionalität im Wert von 4 mit einem beträchtlichen molaren Überschuß eines Diisocyanats umgesetzt, um ein durch Isocyanat-Endgruppen verschlossenes Polyurethan-Zwischenprodukt (B) zu bilden, das eine Isocyanat-Funktionalität von 4 aufweist. Durch Vermischen der beiden auf diese Weise hergestellten und mit Isocyanat-Endgruppen verschlossenen Produkte, d.h. der Produkte (A) und (B), in wechselnden molaren Mengenverhältnissen gelangt man zu einem Produktgemisch, das eine durchschnittliche Isocyanat-Funktionalität von über 2 aufweist und das bei Behandlung mit wässrigen Reaktionskomponenten zu neuen hydrophilen, vernetzten Polyurethan-

schäumen mit verbesserten Eigenschaften führt, welche für die vorliegende Erfindung typische Beispiele darstellen. Darüber hinaus können andere monomere oder polymere polyisocyanat-vernetzende Mittel anstelle des Tetraisocyanat-Produktes (B) eingesetzt werden. Tolylen-2,4,6-triisocyanat mit einer reaktiven Funktionalität von 3 ist ein Beispiel für ein einfaches monomeres Triisocyanat, das mit Erfolg zur Erreichung des gleichen Zieles, nämlich dem Ziel, dem System eine durchschnittliche Isocyanat-Funktionalität von über 2 zu verleihen, verwendet werden kann. Ein Beispiel eines polymeren Triisocyanats, das analog verwendet werden kann, ist in der Schemagleichung III veranschaulicht.

Eine weitere, technisch gut brauchbare und unter den Umfang der Erfindung fallende Methode zur Herstellung der vernetzten, hydrophilen Polyurethanschäume besteht darin, ein durch Isocyanat-Endgruppen verschlossenes Polyoxyäthylenpolyol-Reaktionsprodukt mit einer durchschnittlichen Funktionalität von etwa 2 oder mehr, das - wie vorangehend beschrieben - hergestellt worden ist, zu verwenden. Die Arbeitstechnik, deren man sich bedient, ist von ausschlaggebender Bedeutung für solche Formulierungen, bei denen die durchschnittliche Isocyanat-Funktionalität nur etwa 2 beträgt, weil in diesen Fällen die Behandlung mit einer großen Menge Wasser zwecks Zerschäumung nur einen im wesentlichen linearen, löslichen, thermoplastischen Schaum liefert, der - wenn überhaupt - einen nur recht geringen praktischen oder technischen Gebrauchswert hat. Ist es daher erwünscht, die Verschäumungsreaktion unter Anwendung dieser letztgenannten Arbeitstechnik durchzuführen, so wird das verwendete Wasser oder die wäßrige Reaktionskomponente in dem Sinn vorbehandelt,

daß diese ein polyfunktionelles Vernetzungsmittel enthalten, welches mit den Isocyanat-Endgruppen des hierdurch endständig verschlossenen Reaktionsproduktes zu reagieren vermag. Solche Vernetzungsmittel können in dem Wasser oder der wäßrigen Reaktionskomponente zur Lösung gebracht oder darin dispergiert werden, und sie müssen mit dem durch die genannten End-Substituenten verschlossenen Reaktionsprodukt verträglich genug sein, um mit den Isocyanatgruppen in Reaktion treten und so die Ausbildung eines vernetzten, unlöslichen, wärmehärtbaren Netzwerks herbeiführen zu können, während der Verschäumungsprozeß stattfindet. Bei dieser Arbeitstechnik ist demzufolge ein mit Isocyanatgruppen reaktionsfähiges Vernetzungsmittel in dem Wasser oder der wäßrigen Reaktionskomponente enthalten. Nach dem Vermischen mit den durch Isocyanat-Endgruppen verschlossenen Polyoxyäthylenpolyol-Reaktionsprodukten setzt eine Vernetzungsreaktion ein, die stattfindet während und nachdem die Zerschäumungsstufe in Gang gekommen ist. Die Anwesenheit des Vernetzungsmittels in dem Wasser oder der wäßrigen Reaktionskomponente ist von ausschlaggebender Bedeutung, wenn das durch Isocyanat-Endgruppen verschlossene Reaktionsprodukt eine Funktionalität von nur etwa 2 aufweist, und sie soll nur als eine Gegebenenfallsmaßnahme vorgesehen werden, wenn die Funktionalität desselben größer als 2 ist.

Wasserlösliche oder in Wasser dispergierbare Vernetzungsmittel, die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung in Frage kommen, sollen empfehlenswerterweise polyfunktionell und mit Isocyanatgruppen reaktionsfähig sein, und zu ihnen gehören - ohne daß mit der nachstehenden Aufzählung irgendeine Beschränkung verbunden sein soll - Materialien, wie

Diäthylentriamin, Triäthylentetramin, Tetraäthylenpentamin, Polyäthylenimin, Glycerin, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Tolylen-2,4,6-triamin, Äthylendiamin, Aminoäthanol, Trimethylendiamin, Tetramethylendiamin, Penta-methylendiamin, Hexamethylendiamin, Äthanolamin, Di-äthanolamin, Hydrazin, Triäthanolamin, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure, Nitrilotriessigsäure, Citronensäure und 4,4'-Methylen-bis-(o-chloranilin). Die wasserlöslichen oder in Wasser dispergierbaren Vernetzungsmittel, die ausgewählt werden, sind solche, welche die Bildung eines vernetzten Netzwerkes herbeizuführen vermögen, und zwar während der Zerschäumungsprozeß einsetzt oder nachdem er in Gang gekommen ist.

Das endständig substituierte bzw. verschlossene Polyoxy-äthylenpolyol mit einer Isocyanat-Funktionalität von über 2, das zur Herstellung eines Polymerisates mit dreidimensionalem Netzwerk verwendet wird, muß in einer Menge vorhanden sein, die ausreicht, um die Bildung des dimensionalen Netzwerkes sicherzustellen. So betragen die Mengen dieses Polyols in der zu verschäumenden Komponente etwa 3 Gewichtsprozent bis zu 100 Gewichtsprozent dieser Komponente. Es ist möglich, ein endständig substituiertes Polyoxyäthylenpolyol, das ein Endglied mit einer Isocyanat-Funktionalität von 2 aufweist, d.h. ein Diisocyanat, mitzuverwenden, und zwar in einer Menge von 0 Gewichtsprozent bis zu etwa 97 Gewichtsprozent der zu verschäumenden Komponente. Die Höchstmengen des verwendeten Diisocyanats sind beschränkt auf jene Mengen, die erforderlich sind, um zu ermöglichen, daß eine Vernetzung während des Verschäumens stattfindet, im Gegensatz zur Ausbildung einer linearen, polymeren Struktur, und daß die Eigenschaften, die in dem fertigen Schaumstoff gewünscht werden, gewährleistet sind.

Es ist möglich und gelegentlich auch empfehlenswert, den Polymerisationsprodukten auf Basis Äthylenoxyd geringe Mengen eines verhältnismäßig hydrophoben Co-Monomeren einzuverleiben. So können beispielsweise Propylenoxyd oder Butylenoxyd als Co-Monomere, die zufällige Mischungen linearer oder verzweigter Mischpolymerisate (random copolymers) oder Block-Mischpolymerisate oder beide Typen von Mischpolymerisaten liefern, derart einpolymerisiert werden, daß die Mischpolymerisate hydrophil bleiben, dabei aber andere, für bestimmte Anwendungszwecke erwünschte Eigenschaften, nämlich eine verbesserte Tieftemperatur-Flexibilität, Kompressionsbeständigkeit, Rückprallelastizität u.dgl., aufweisen. Es können bis zu 40 Mol-%, empfehlenswerterweise etwa 25 Mol-% oder weniger, des verhältnismäßig hydrophoben Co-Monomeren mit dem Äthylenoxyd-Monomeren mischpolymerisiert werden und dennoch hydrophile Schäume mit Netzwerkstruktur gebildet werden, wenn solche Produkte als Polyol-Zwischenprodukte bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung zur Anwendung gelangen. Daher soll in der vorliegenden Erfindungsbeschreibung der Ausdruck "Polyoxyäthylenpolyol" nicht nur Homopolymerisate des Äthylenoxyds, sondern auch hydrophile Mischpolymerisate des Äthylenoxyds, wie sie vorangehend beschrieben sind, umfassen, wobei alle diese Polyol-Derivate eine Hydroxyl-Funktionalität von etwa 2 oder darüber besitzen und einen Äthylenoxydgehalt in der Größenordnung von etwa 60 Mol-% bis zu etwa 100 Mol-%, vorzugsweise von über etwa 75 Mol-%, aufweisen.

Um das Verschäumen und die Bildung des Polymerisates mit der Netzwerkstruktur zu bewirken, wird die Komponente, welche das durch Isocyanat-Endgruppen verschlossene Polyoxyäthylenpolyol mit einer Funktionalität von etwa 2 oder



darüber aufweist, einfach mit einer bestimmten wäßrigen Komponente vereinigt. Aus Gründen der Vereinfachung wird diese durch Isocyanat-Endgruppen verschlossene Reaktionskomponente nachfolgend als Harz-Reaktionskomponente bzw. Harzkomponente bezeichnet.

Die wäßrige Komponente kann als Wasser, als eine wäßrige Anschlammung oder Suspension oder als eine Emulsion oder Lösung in Wasser, in welcher letzterer wasserlösliche Materialien enthalten sind, vorliegen. Der Einfachheit halber wird die wäßrige Komponente hinfort als wäßrige Reaktionskomponente bezeichnet.

Im Gegensatz zu den typischen Polyurethan-Bildungsreaktionen, beispielsweise solchen, bei denen ein Katalysator oder ein ähnlicher Beschleuniger mitverwendet wird und 1 Mol -NCO mit 1/2 Mol Wasser in Reaktion tritt, läuft die der Erfindung zugrunde liegende Reaktion mit einem zwar großen, aber geregelten Überschuß von Wasser ab.

Verwendet man die erfindungsgemäße Harz-Reaktionskomponente und das Wasser in Mengen von etwa 0,5 Mol  $H_2O$ /Mol NCO-Gruppen bis zu etwa 2 Mol  $H_2O$ /Mol NCO-Gruppen, so tritt nur ein schwaches Schäumen ein, sofern man nicht oberflächenaktive Stoffe mitverwendet. Mengen bis zu etwa 2 Mol  $H_2O$ /Mol NCO-Gruppen erfordern auch einen Katalysator. Bei Verwendung von etwa 6,5 Mol  $H_2O$ /Mol NCO-Gruppen bis zu etwa 390 Mol  $H_2O$ /Mol NCO-Gruppen entstehen überraschenderweise gute Schäume, die in ihren charakteristischen Eigenschaften mit den zugesetzten Mol-Mengen Wasser verbessert sind. Demzufolge soll der verfügbare Wassergehalt in der wäßrigen Reaktionskomponente etwa 6,5 bis

etwa 390 Mol  $H_2O$ /Mol NCO-Gruppen in der Harzkomponente, empfehlenswerterweise etwa 20 bis etwa 200 Mol, auf die gleiche Basis bezogen, betragen.

Unter dem Ausdruck "verfügbares Wasser" in der wäßrigen Reaktionskomponente ist dasjenige Wasser zu verstehen, das für die Umsetzung mit der Harzkomponente zur Verfügung steht, ausschließlich des Wassers, das sich während der Reaktion abscheiden kann, oder des ergänzenden Wassers, das aufgrund weiterer wasser-absorbierender oder wasser-bindender Komponenten oder Additive benötigt werden kann, die in der wäßrigen Reaktionskomponente vorhanden sind und diese mit aufbauen.

Die zum Zerschäumen erforderliche Reaktionstemperatur wird durch die Viskosität der Harzkomponente reguliert. Die Umsetzung kann entweder als eine diskontinuierliche Umsetzung oder als eine kontinuierliche Reaktion ablaufen. Die Harzkomponente kann in die wäßrige Komponente gegossen oder es können beide gleichzeitig miteinander vereinigt werden, beispielsweise dann, wenn man sich der Spritz- oder Verdünnungs-Auftragstechnik bedient. Man kann sowohl Innen-Dosier/Misch-Spritzvorrichtungen als auch Außen-Misch/Spritz-Vorrichtungen anwenden, wie es jeweils gewünscht wird.

Die Verwendung von großen molaren Überschüssen von Wasser in der wäßrigen Reaktionskomponente bringt mehrere wichtige Vorteile und Verbesserungen gegenüber den konventionellen Polyurethanschaummassen mit sich. So muß z.B. bei den konventionellen Polyurethanschaummassen die Wasserkonzentration sorgfältig auf einen nahe beim theoretischen Wert liegenden Wert eingestellt werden, für gewöhnlich auf einen

Wert von weniger als etwa 2,0 Mol  $H_2O/NCO$ -Gruppen in den Polyurethan-Reaktionskomponenten. Diese niedrige Konzentration in der Reaktionskomponente zwingt zur Mitverwendung eines Katalysators, um die Geschwindigkeit der Polymerisierungs-Zerschäumungs-Reaktion zu erhöhen, und sie macht auch eine intensive Mischstufe erforderlich, um ein gutes Durchmischen von Reaktionskomponenten und Katalysator zu erreichen und so die Bildung eines regelbaren und gleichmäßigen Zellproduktes zu gewährleisten. Zum Unterschied hiervon benötigt die vorliegende Erfindung einen großen aber geregelten Wasserüberschuß, d.h. etwa 6,5 Mol  $H_2O/NCO$ -Gruppen bis zu etwa 390 Mol  $H_2O/NCO$ -Gruppen in der Harzkomponente. Bei Anwendung einer solchen Arbeitstechnik ist die Produkt-Qualität und -Gleichmäßigkeit nicht sehr stark abhängig von der Genauigkeit der Eindosierung oder Einmischung der wäßrigen Reaktionskomponente, und die Mitverwendung eines Polymerisationskatalysators oder -beschleunigers ist nur als eine Gegebenenfallsmaßnahme vorgesehen. Darüber hinaus müssen sich die konventionellen Polyurethanschaum-Systeme Beschränkungen hinsichtlich der Aufspritz-Dicken auferlegen, und zwar aufgrund des Umstandes, daß die stark exotherme Reaktion während des Verschäumens dazu neigt, die erhaltenen Schaumstoffe zu verfärben, und die Schaumdicke pro Einzeldurchgang der Spritzvorrichtung ist auf etwa 2,5 cm oder weniger begrenzt. Im Gegensatz hierzu sind in den erfindungsgemäßen Massen überschüssige Mengen von Wasser als Verdünnungsmittel vorhanden, was die Polymerisationswärme mindert und das Aufspritzen des Schaumes pro Einzeldurchgang in einer wesentlich über 2,5 cm liegenden Dicke ermöglicht, ohne

daß hiermit eine Verfärbung oder ein Überhitzen des Schaumproduktes verbunden ist. Ferner ist bei der konventionellen Schaumherstellung sowie der Zubereitungs- bzw. Verarbeitungs- und Spritz-Ausrüstung die oftmalige und ausgedehnte Anwendung von toxischen oder entflammbaren organischen Lösungsmitteln, wie Aceton, Trikresylphosphat und Methylenchlorid, für Reinigungs- und Spülzwecke nicht zu umgehen. Demgegenüber kann bei den hydrophilen Polyurethankomponenten der vorliegenden Erfindung das Reinigen in äußerst zweckmäßiger Weise mit einfachen, nicht toxischen und nicht entflammbaren wässrigen Lösungen durchgeführt werden. Außerdem bestehen bei den konventionellen Polyurethanschaum-Systemen beide Bestandteile der Zweikomponenten-Formulierung aus vornehmlich organischen Verbindungen. Bei der vorliegenden Erfindung ist jedoch eine der Komponenten der Zweikomponenten-Formulierungen ihrer Natur nach überwiegend wässrig, wodurch das Dosieren und Vermischen erleichtert, die Reinigung der apparativen Ausrüstung einfacher gestaltet, die Reaktionswärme gemildert, die Entflammbarkeit des Systems während des Spritzens und der sonstigen Prozeßoperationen herabgesetzt und schließlich auch die Verwendung einer sehr einfachen und wohlfeilen Schaumerzeugungs-Apparatur möglich gemacht wird.

Da in der wässrigen Reaktionskomponente während der Reaktion große Mengen Wasser vorhanden sein können, also die vorliegende Erfindung nicht auf einer Reaktion beruht, die ein bestimmtes molares NCO/Wasser-Verhältnis benötigt, ist es möglich, eine Vielzahl von Materialien in der wässrigen Reaktionskomponente miteinander zu kombinieren, was andernfalls, nämlich bei Reaktionssystemen,

die mit begrenzten Wassermengen betrieben werden, nicht möglich ist.

Die wäßrige Reaktionskomponente kann bei Temperaturen von etwa 10°C bis etwa 100°C, wie es jeweils gewünscht wird, verwendet werden. Es ist auch möglich, die Umsetzung der Harz-Reaktionskomponente durch Verwendung von Wasserdampf ablaufen zu lassen.

Der wäßrigen Reaktionskomponente können große Mengen wasserlöslicher oder in Wasser dispergierbarer Materialien einverleibt werden. Diese Materialien können der wäßrigen Reaktionskomponente in Mengen bis zu 800 Gewichtsprozent der in der wäßrigen Komponente vorhandenen Wassermenge zugesetzt werden, was im Einzelfall von dem jeweiligen bestimmten Material und dessen Gewicht abhängt. Zu den in Frage kommenden Additiven, die man der wäßrigen Reaktionskomponente einverleiben kann, gehören organische und anorganische Salze, Alkohole, Amine, Säuren, Polymerisat-Latices, Harz- oder Wachsdispersionen, entflammungsverzögernde Mittel, Fungicide, Füllstoffe, Treibmittel, Fasern, Cellulosematerialien, oberflächenaktive und biostatische Mittel, Pigmente, Farbstoffe, Zeolite, Enzyme, als Chelate vorliegende Hydrierungs- oder Crack-Katalysatoren, Verdickungsmittel, Stabilisierungsmittel und Beschleuniger. Durch homogene Verteilung dieser Materialien in der wäßrigen Reaktionskomponente ist es möglich, eine weitgehende Verteilung dieser Materialien über die Gesamtheit des fertig hergestellten Schaumes zu bewirken. Einige oder alle oben genannten Additive können auch - gewünschtenfalls - in die Harz-Komponente eingearbeitet werden.

Es ist möglich, die Harz-Komponente auf Papier oder gewebte Stoffe oder Vliesware aufzubringen, wobei die Harz-Komponente entweder auf der Oberfläche bleibt oder aufgesaugt wird, wie es jeweils gewünscht wird. Durch Inkontaktbringen eines solchen Materials mit Wasser, einem Wasser-Sprühstrahl, Wasserdampf oder feuchter Luft ist es möglich, zähe, flexible bis harte und weiche bis grobe Produkte herzustellen, die zwar flüssiges Wasser abweisen aber atmen können und so den Durchtritt von Wasserdampf zulassen.

Die Schäume der vorliegenden Erfindung finden eine ausgedehnte technische Anwendung für Dekorations-, Polster-, Isolier-, Schallschluck-, Schutz- und bzw. oder feuerhemmende Oberflächen. Demzufolge können diese Schaumstoffe abstreifbare Umhüllungen auf zu schützenden Gegenständen während der Handhabung und Versendung bilden. Weil die erfindungsgemäßen vernetzten Schaumstoffe auch leicht sterilisiert werden können, finden sie eine ausgedehnte Anwendung als Haushalts-, Industrie- und bzw. oder biomedizinische Schwämme. Der Umstand, daß diese Schwämme wasserdampf-durchlässig sind, was auf der hydrophilen Natur der Polyoxyäthylenpolyol-Reaktionskomponente beruht, macht sie auch für Kleidungsstücke interessant.

Die erfindungsgemäßen Schäume können unter Verwendung von wäßrigen Anschlammungen von fein verteiltem Vermiculit, keramischen oder anorganischen Pulvern, Siliciumdioxid und Tonen, Lösungen von Boraten und Phosphaten sowie von Öl-in-Wasser-Emulsionen hergestellt werden.

Diese Schaumstoffe können für eine Anwendung für Gartenbauzwecke Erde, Nährstoffe und bzw. oder Füllstoffe ent-

halten, und hierzu gehört auch ihre Verwendung als Grundmaterial für Pflanzenzüchtungen. Im Rahmen einer derartigen Anwendung sind die erfindungsgemäßen Schäume brauchbar als Träger für Sämlinge, die ohne Beschädigung der Wurzeln einfach umgepflanzt werden können.

Es können die erfindungsgemäßen Schäume ferner mit Katalysatoren, Antioxydationsmitteln und anderen chemischen Reaktionskomponenten beladen werden. Solche Struktursysteme finden eine technisch nützliche Anwendung bei mannigfaltigen chemischen und biologischen Umsetzungen, einschließlich enzymatischen Reaktionen, Brennstoffzellen, Filtern, bei der Wasser- oder Blut-Reinigung, bei Extraktionen und in Trenn-Systemen.

Den erfindungsgemäßen Schäumen kann eine bunte Vielzahl von festen Materialien zugesetzt werden, um Eigenschaftsänderungen hervorzurufen, um insbesondere die Belastbarkeit zu verbessern. Zu diesen festen Materialien, die zugesetzt werden können, gehören fein verteilte Partikel oder Pulver, Metalle in Pulverform, Aktivkohle, Ruße, große granulierten oder als gröbere Partikel vorliegende Feststoffe und Faserstoffe. Als geeignete Füllstoffe dieses Typs sind anzuführen Bariumsulfat, Aluminiumhydrat, Zirkonsand, Calciumcarbonat und organische Füllstoffe, wie zerschnittelte Getreidehalme bzw. Maisstengel, Stroh und Heu.

Verschiedene konventionelle Strahlenschutzmaterialien, wie Blei, Borhydride und Hafniumtitanat, können gleichfalls mit den erfindungsgemäßen Schäumen mittels der wässrigen Reaktionskomponente kombiniert werden.

Obwohl das Verschäumen der beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Harzkomponente leicht bewirkt wird, ist es auch möglich - wenn auch nicht erforderlich -, zusätzliche Verschäumungsmaterialien, z.B. solche, wie sie aus der Fabrikation von Kunstschwämmen bekannt sind, zuzusetzen.

Die folgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern, sie aber in keiner Weise einschränken. In allen Beispielen bedeuten die angegebenen Teile und Prozente Gewichtsteile und Gewichtsprozente, sofern nichts anderes vermerkt ist.

#### Beispiel 1

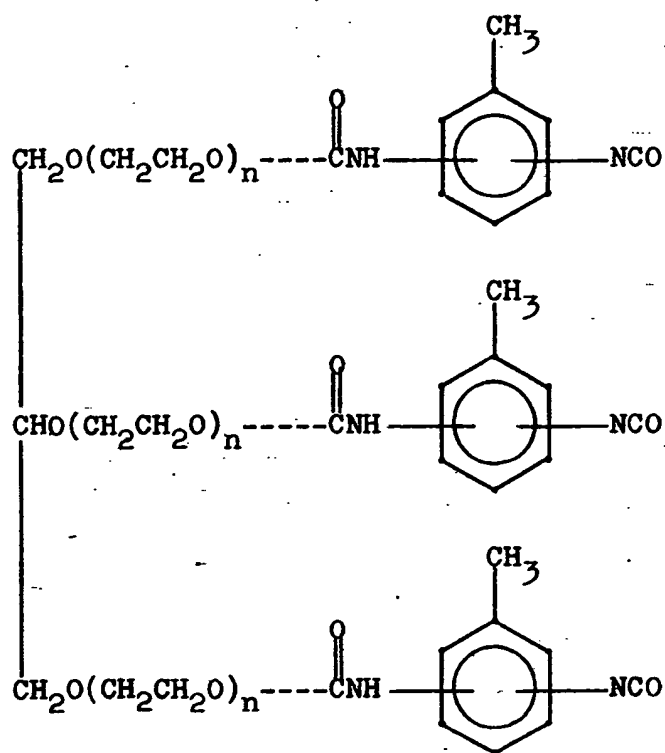
Um den Unterschied zwischen der Verarbeitung der Polyoxyäthylenpolyole gemäß der Lehre der vorliegenden Erfindung und ähnlich verarbeiteten Polyoxypropylenpolyolen zu veranschaulichen, wurde 1 Mol eines Polyoxypropylen-triols mit einem Durchschnitts-Molekulargewicht von 3 100 und einem Hydroxyl-Gehalt von 0,95 Milliäquivalent (mÄq) OH/g mit 3,05 Mol eines im Handel erhältlichen Tolylen-2,4-diisocyanats (80 : 20-Gemisch aus dem 2,4-Isomeren und dem 2,6-Isomeren) unter Rühren 6 Stunden bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck kombiniert. Es wurde ein durch Isocyanat-Endgruppen verschlossenes Polyoxypropylenglykolharz gewonnen. Wie die Analyse dieses Harzes ergab, besaß es einen tatsächlichen Isocyanat-Gehalt von 0,90 mÄq NCO/g, während der theoretische Isocyanat-Gehalt bei 0,88 mÄq NCO/g lag. Wurden 10 g dieses Harzproduktes mit 10 g Wasser vermischt, so fand keine Schaumbildung statt. Stattdessen härtete die



Reaktionsmasse allmählich innerhalb von 24 Stunden zu einer kautschukartigen Masse aus, die nur wenige große Blasen aufwies.

#### Beispiel 2

In ein Reaktionsgefäß, das 3092 g, entsprechend 1 Mol eines 3 OH-Äquivalente ausmachenden Triols enthielt, das durch die kaliumhydroxyd-katalysierte Umsetzung von 92 g wasserfreiem Glycerin mit 3 300 g Äthylenoxyd hergestellt worden war, wurden 522 g (entsprechend 3 Mol und 6 NCO-Äquivalenten) Tolylendiisocyanat, das aus einem etwa 80 : 20-Gemisch des 2,4-Isomeren mit dem 2,6-Isomeren bestand, gegeben. Die Reaktionswärme wurde durch Aussenkühlung mit Wasser so abgeführt, daß das Gemisch auf 70°C gehalten wurde, während es 4 Stunden gerührt wurde. Der wirkliche Isocyanat-Gehalt, durch Titration mit Standard-n-Butylaminlösung in Toluol bestimmt, blieb beim konstanten Wert von 0,79 mÄq NCO/g gegenüber einem theoretischen Gehalt von 0,83 mÄq NCO/g. Der entstandene hellgelbe Sirup verfestigte sich, wie festgestellt wurde, bei etwa 30 bis 35°C, war in Toluol und Aceton löslich, reagierte leicht mit Wasser und entsprach der folgenden Formel



in der n einen Durchschnittswert von etwa 22 aufweist.  
Das theoretische Molekulargewicht des Harzproduktes beträgt etwa 3 615.

Es wurde eine Reihe von Umsetzungen unter Verwendung des in diesem Beispiel gewonnenen, endständig substituierten bzw. verschlossenen Harzes mit Wasser durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

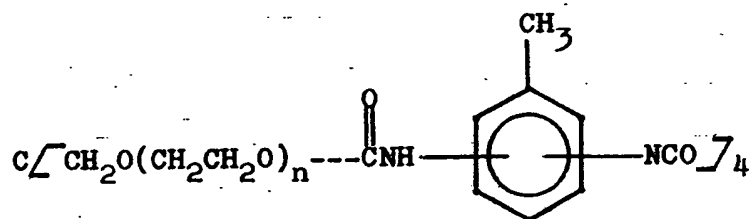
Ver- such Nr	endstündig verschlos- senes Harz	Wasser	Mole H <sub>2</sub> O/NCO- Gruppen	Zer- schäu- mungs- zeit (cream time) Sek.	Auf- treib- zeit Min.	Här- tungs- zeit Min.	Volu- men des ferti- gen Schaums ml	Gel %	Schaum- eigen- schaf- ten
	g (Äq.NCO)	g (Mol)							
1	20 (0,016)	1,8 (0,10)	6,30	7	8	45	35	>95	große, geschlossene Zellen, wenig an Zahl, halb-hart
2	"	5,0 (0,28)	18,7	7	6	10	200	>95	kleine, ungleichmäßige, offene Zellen, halb- flexibel
3	"	10,0 (0,56)	37,4	<5	3	5	325	>95	kleine, gleichmäßige, offene Zellen, halb- flexibel
4	"	15,0 (0,83)	55,4	<5	2	5	325	>95	"
5	"	20,0 (1,1)	73,2	<5	2	4	325	>95	"
6	"	30,0 (1,7)	113	<5	3	4	300	>95	"
7	"	50,0 (2,8)	187	5	3	4	325	>95	"
8	"	75,0 (4,2)	280	6	2	5	200	>95	"
9	"	100,0 (5,6)	374	6	2	4	150	>95	50 ml H <sub>2</sub> O in separater Phase unter dem Schaum
10	"	150,0 (8,3)	554	6	5	7	75	>95	100 ml H <sub>2</sub> O in separater Phase unter dem Schaum

2319706

309846/1054

### Beispiel 3

In ein Reaktionsgefäß, das 4 136 g, entsprechend 1 Mol eines 4 OH-Äquivalente ausmachenden Tetrols enthielt, das durch die natriummethylat-katalysierte Umsetzung von 136 g Pentaerythrit mit 4 400 g Äthylenoxyd hergestellt worden war, wurden 696 g Tolyldiisocyanat, das aus einem etwa 80 : 20-Gemisch des 2,4-Isomeren mit dem 2,6-Isomeren bestand, gegeben. Die Umsetzung wurde nach der in Beispiel 2 beschriebenen Prozedur durchgeführt. Der wirkliche Isocyanat-Gehalt, der ermittelt wurde, betrug 0,86 mÄq NCO/g gegenüber einem theoretischen Gehalt von 0,83 mÄq NCO/g. Das so gewonnene Produkt bestand aus einem farblosen Sirup, der sich bei etwa 35 bis 40°C verfestigte, in Toluol und Aceton löslich war, leicht mit Wasser reagierte und der Formel



entsprach, in der n einen Durchschnittswert von etwa 22 hat. Das theoretische Molekulargewicht des Harzproduktes beträgt etwa 4 832.

19,2 g, entsprechend 0,016 Äquivalenten NCO, des gewonnenen, endstündig verschlossenen Harzproduktes dieses Beispiels wurden mit 20 g Wasser, das sind etwa 1,1 Mol Wasser, umgesetzt. Das Verhältnis Mole H<sub>2</sub>O/NCO-Gruppen betrug 73,2. Die Umsetzung lief ab mit einer Zerschäumungszeit von unter 5 Sekunden, einer Aufreibzeit von 2 Minuten

309846/1054

und einer Härungszeit von etwa 3 Minuten. Das endgültige Schaumvolumen betrug etwa 275 ml. Der prozentuale Gelgehalt lag über 95 %. Die so erzeugte Schaumstruktur bestand aus kleinen offenen Zellen, die eine weiche Textur aufwiesen.

Es wurde eine Reihe von Umsetzungen unter Verwendung des in diesem Beispiel gewonnenen endständig substituierten Harzes mit Wasser durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tabelle II zusammengestellt.

Beispiel 4

Um die verbesserten Eigenschaften der Schäume zu veranschaulichen, die unter Verwendung von Polyoxyäthylenen mit mehr als 2 Isocyanatgruppen im Molekül hergestellt worden waren, wurden Umsetzungen durchgeführt, bei denen ein Gemisch aus dem gemäß Beispiel 2 gewonnenen, endständig substituierten Harz und demjenigen des Beispiels 30 zusammen mit Wasser verwendet wurden. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen der Harzmischungen mit dem Wasser sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle II

Ver- such Nr.	endständig verschlos- senes Harz	Wasser	Mole H <sub>2</sub> O/NCO- Gruppen	Zer- schäu- mungs- zeit	Auf- treib- zeit	Här- tungs- zeit	Volu- men des fertigen Schaums ml	Gel	Schaum- eigen- schaften
	g (Äq.NCO)	g (Mol)		Sek.	Min.	Min.		%	
1	18,6 (0,016)	1,8 (0,10)	6,30	5	6	30	40	>95	große geschlossene Zellen, wenig an Zahl, hart
2	"	5,0 (0,28)	18,7	5	5	5	175	>95	offene Zellen von mittlerer Größe, hart
3	"	10,0 (0,56)	37,4	<5	2	3	250	>95	kleine, gleichmäßige offene Zellen, halb- hart
4	"	15,0 (0,83)	55,4	<5	2	3	275	>95	"
5	"	20,0 (1,1)	73,2	<5	2	3	275	>95	"
6	"	30,0 (1,7)	113	<5	2	3	300	>95	"
7	"	50,0 (2,8)	187	<5	2	3	300	>95	"
8	"	75,0 (4,2)	280	<5	2	3	250	>95	25 ml H <sub>2</sub> O in separa- ter Phase unter dem Schaum
9	"	100,0 (5,6)	374	<5	2	3	175	>95	35 ml H <sub>2</sub> O in separa- ter Phase unter dem Schaum
10	"	150,0 (8,3)	554	<5	2	3	50	>95	100 ml H <sub>2</sub> O in sepa- rater Phase unter dem Schaum

22

Tabelle III

Ver- such Nr.	Verhältnis Beispiel 2- Harz zu Bei- spiel 30-Harz	Wasser	Mole H <sub>2</sub> O/NCO- Gruppen	Zer- schäu- mungs- zeit	Auf- treib- zeit	Här- tungs- zeit	Volu- men des ferti- gen Schaums ml	Gel %	Schaum- eigen- schaf- ten
	G:G (Äq.NCO/G) g (Mol)	Sek.	Min.	Min.	Min.	Min.	ml	%	
1	10,0 (0,008) 5,6 (0,008)	15 (0,83)	55,4	5	2	4	310	83	weiche, gleichmä- ßige, kleine, offe- ne Zellen
2	5 (0,004) 7,9 (0,012)	15 (0,83)	55,4	5	2	4	300	65	"
3	0 (0) 11,2 (0,016)	15 (0,83)	55,4	5	3	4	280	2,5	"

- 30 -

309846/1054

Genauere Definitionen der in dieser Tabelle und den vorangehenden und folgenden Tabellen angeführten Zerschäumungs-, Auftreib- und Härtingszeiten finden sich in den Absätzen 2 und 3 des Beispiels 40.

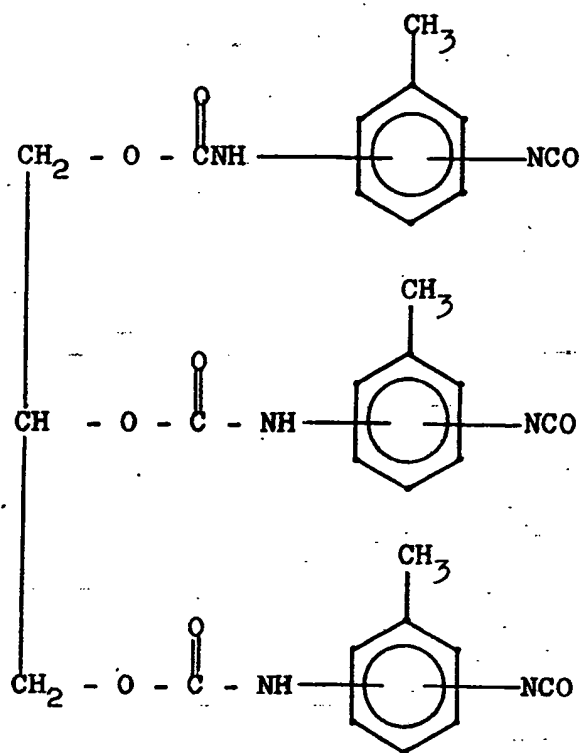
2319706



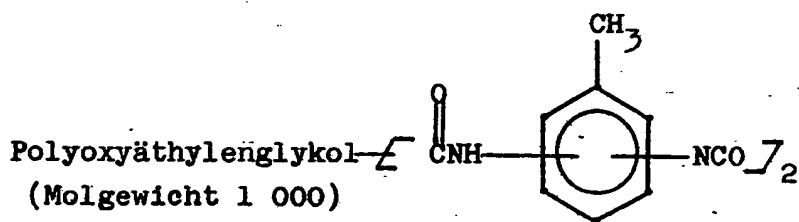
Beispiel 5

Eine Lösung von 92 g, entsprechend 1 Mol Glycerin, also 3 OH-Äquivalenten, und 1000 g eines Polyoxyäthylenglykols 1000, entsprechend 1 Mol, d.h. 2 OH-Äquivalenten, wurde bei 100°C und 10 Torr 2 Stunden lang entgast. Zu der entgasten Lösung wurden 870 g, entsprechend 5 Mol, Tolylendiisocyanat, das aus einem 80 : 20-Gemisch des 2,4-Isomeren mit dem 2,6-Isomeren bestand, zugegeben. Die Reaktionslösung wurde 4 Stunden bei 60°C gerührt, wobei die Umsetzung eintrat und ein konstanter Isocyanat-Gehalt von 2,49 mÄq NCO/g ermittelt wurde gegenüber einem theoretischen Gehalt von 2,54 mÄq NCO/g. Das Harzprodukt war <sup>von</sup> hell-oranger Farbe, wies eine Dichte von 1,10 und eine Viskosität (gemessen im Brookfield-Viskosimeter mit der Spindel Nr.4) bei 25°C von 13 400 Centipoisen auf. 31,3 Teile des Harzproduktes, entsprechend 50 Mol-%, hatten ein theoretisches Molekulargewicht von 615 und entsprachen der folgenden Formel (im Idealfall):

2319706



während 68,7 Teile des Harzproduktes, die 50 Mol-% entsprechen, sich als das Produkt der Formel



erwiesen, welches ein theoretisches Molekulargewicht von 1 348 hatte. Der tatsächliche NCO-Gehalt dieses Harzproduktes betrug 2,49 mÄq NCO/g gegenüber einem

309848/1054

theoretischen Gehalt von 2,54 mÄq NCO/g.

Es wurde eine Reihe von Umsetzungen unter Verwendung des in diesem Beispiel gewonnenen Gemisches von endständig verschlossenen Produkten und von Wasser durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV

Ver- such Nr.	endständig NCO-substi- tuiertes Harzgemisch des Bei- spiels 5	Wasser g (Mol)	Mole H <sub>2</sub> O/NCO- Gruppen	Zer- schäu- mungs- zeit	Auf- treib- zeit	Här- tungs- zeit	Volu- men des ferti- gen Schaums	Gel %	Schaum- eigenschaf- ten
	g (Ag.NCO)	g (Mol)		Sek.	Min.	Min.	ml		
1	6,5 (0,016)	1,8 (0,10)	6,30	<5	4	5	25	>95	grobe, offene Zel- len, halb-flexibel
2	"	5,0 (0,28)	18,7	<5	3	5	80	>95	"
3	"	10,0 (0,56)	37,4	<5	3	4	120	>95	"
4	"	15,0 (0,83)	55,4	<5	3	4	100	>95	"
5	"	20,0 (1,1)	73,2	<5	4	5	100	>95	"
6	"	30,0 (1,7)	113	6	5	6	80	>95	100 ml H <sub>2</sub> O in sepa- rater Phase unter dem Schaum
7	"	50,0 (2,8)	187	6	5	6	70	>95	25 ml H <sub>2</sub> O in sepa- rater Phase unter dem Schaum
8	"	75,0 (4,2)	280	6	5	6	30	>95	50 ml H <sub>2</sub> O in sepa- rater Phase unter dem Schaum

22

2319708

Beispiel 6

Es wurde die Prozedur des Beispiels 5 wiederholt mit der Abänderung, daß ein Polyoxyäthylenglykol mit einem Durchschnitts-Molekulargewicht von 4 000 verwendet wurde. Es wurden die analogen Ergebnisse erhalten.

Beispiel 7

630 g eines Polyoxyäthylenglykols, das einer Menge von 1 Mol entsprach, wurden nach der in Beispiel 1 angegebenen Arbeitsmethode mit 348 g (2 Mol) eines Tolylen-diisocyanats, welches das 2,4-Isomere und das 2,6-Isomere im Verhältnis 80 : 20 enthielt, umgesetzt. Das durch Isocyanat-Endgruppen verschlossene Harz, das einen tatsächlichen Isocyanat-Gehalt von 3,05 mÄq NCO/g - gegenüber einem theoretischen Wert von 3,13 - aufwies, wurde mit Wasser vereinigt und mittels eines 4 Propellerflügel von 25,4 mm Durchmesser aufweisenden Rührers, der mit etwa 150 bis 200 Umdrehungen pro Minute rotierte, durchgemischt, bis ein cremeartiges Aussehen beobachtet werden konnte, das ist der Zeitpunkt, wenn das Kohlendioxyd anfängt, im Gemisch frei zu werden, welches dann zu schäumen beginnt. Man nahm dann den Rührer heraus und ließ sich den Schaum bei etwa 25°C bilden. Die bei dieser Arbeitsweise gemessenen Zahlenwerte sind in Tabelle V zusammengestellt.

Tabelle V

Ver- such Nr.	Harz- kompo- nente (g)	Wasser (g)	Zerschäu- mungszeit	Auftreib- zeit	Härtungs- zeit	Volumen des fertigen Schaums
1.	20	1	8 Sek.	10 Min.	1 Std.	85 ml
2	20	5	6 Sek.	8 Min.	1 Std.	150 ml
3	20	10	<5 Sek.	2 Min.	5 Min.	300 ml
4	20	15	<5 Sek.	2 Min.	5 Min.	350 ml
5	20	20	<5 Sek.	2 Min.	5 Min.	350 ml
6	20	30	<5 Sek.	2 Min.	5 Min.	350 ml
7	20	40	<5 Sek.	2 Min.	5 Min.	350 ml
8	20	80	<5 Sek.	2 Min.	5 Min.	250 ml

- 92 -

309846/1054

2319706

13

2319706

Alle Schäume mit Ausnahme desjenigen des Beispiels 1 bestanden aus weichen, biegsamen Elastomeren, die gleichmäßige, kleine, offene Zellen von etwa 0,0254 mm bis 0,127 mm Durchmesser (1-5 mil) aufwiesen. Der Schaum aus Versuch 1 war in unerwünschter Weise nur unvollständig expandiert und wies große und kleine ungleichmäßige Zellen von etwa 1 bis 20 Mikron Durchmesser auf. Alle Schäume konnten leicht auf die Hälfte ihres Volumens zusammengedrückt werden und nahmen schnell ihre ursprüngliche Gestalt wieder an. Ferner schrumpften die Schäume nach dem Trocknen auf etwa 85 % ihres ursprünglichen Volumens. Diese getrockneten Schaumprodukte absorbierten rasch Wasser bis zum 10-fachen ihres Trockengewichtes und nahmen dann ihre ursprüngliche Gestalt wieder an.

Versuch 1 wurde wiederholt mit der Abänderung, daß 0,05 g eines oberflächenaktiven Silicons, das unter der Bezeichnung "L520" von der Firma Union Carbide im Handel vertrieben wird, zu 20 g der Harz-Reaktionskomponente zugesetzt wurden. Mit der Harzkomponente wurde dann 1 g Wasser vereinigt. Die Zerschäumungszeit betrug 8 Sekunden, die Auftreibzeit 10 Minuten und die Härtingszeit 45 Minuten. Das Schaumvolumen belief sich auf 90 ml. Der so erzeugte Schaum war halb-biegsam und wies eine kleine, ziemlich gleichmäßige Zellstruktur auf.

Alle in diesem Beispiel hergestellten Schäume wiesen, wie festgestellt wurde, eine im wesentlichen lineare, nicht-vernetzte Struktur auf, waren löslich in typischen Lösungsmitteln und enthielten im wesentlichen 0 % Gel. Beim Versuch, diese Schäume durch 30 Minuten lange Behandlung mit Sattedampf von 1,05 kg/cm<sup>2</sup> (15 psi) zu sterilisieren, schmolzen die verschäumten Produkte und fielen zu einer klebrigen,

formlosen Masse zusammen. Dieses Beispiel veranschaulicht so die starken Gebrauchsbeschränkungen von Schäumen, die keine vernetzte dreidimensionale Netzwerk-Struktur aufweisen, wie es bei den Schäumen der Fall ist, die nach der Lehre der vorliegenden Erfindung hergestellt worden sind.

Beispiel 8

In Tabelle VI sind die Ergebnisse einer Variation der Menge der Wasser-Komponente zusammengestellt, alle bezogen auf einen Festwert von 1,94 g der Harzkomponente, die nach der Arbeitsweise des Beispiels 3 hergestellt und mit 31 g des durch Endgruppen verschlossenen Polyoxyäthylenpolyol-Produktes vermischt worden war, welches letzteres seinerseits durch Umsetzung von 1 Mol eines Polyoxyäthylenglykols vom Molekulargewicht 4 000 mit 2 Mol m-Xylylendiisocyanat gewonnen worden war.

Tabelle VI

<u>Wasser</u> <u>(g)</u>	<u>Zerschäu-</u> <u>mungs-</u> <u>zeit</u>	<u>Auf-</u> <u>treib-</u> <u>zeit</u>	<u>Här-</u> <u>tungs-</u> <u>zeit</u>	<u>Volumen</u> <u>des fertigen</u> <u>Schaumes</u>
1	30 Sek.	10 Min.	>1 Std.	40 ml
5	15 Sek.	8 Min.	45 Min.	175 ml
10	15 Sek.	4 Min.	15 Min.	250 ml
15	15 Sek.	2 Min.	15 Min.	350 ml
20	15 Sek.	2 Min.	8 Min.	350 ml
30	15 Sek.	2 Min.	8 Min.	350 ml
40	15 Sek.	2 Min.	8 Min.	350 ml
80	15 Sek.	2 Min.	8 Min.	300 ml



Beispiel 9

Es wurde die Arbeitsweise des Beispiels 5 wiederholt mit der Abänderung, daß ein Polyäthylenglykol mit einem Durchschnitts-Molekulargewicht von 1 540 verwendet wurde. Es wurden analoge Ergebnisse erhalten, jedoch schien der Schaum Zellen mit um ein Weniges verkleinerten Zelldurchmessern aufzuweisen.

Beispiel 10

Es wurde die Arbeitsweise des Beispiels 5 wiederholt mit der Abänderung, daß ein Polyäthylenglykol mit einem Durchschnitts-Molekulargewicht von 1800 verwendet wurde. Es wurden die entsprechenden Ergebnisse erhalten.

Beispiel 11

25 g der gemäß Beispiel 2 hergestellten Harzkomponente wurden mit einer wäßrigen Reaktionskomponente umgesetzt, die aus 25 g Wasser und 25 g eines Polyvinylidenchlorid-Latex bestand. Die beobachtete Zerschäumungszeit betrug etwa 15 Sekunden; die Auftreibzeit etwa 3 Minuten und die Endzeit etwa 3 Minuten, und die zum Aushärten erforderliche Zeit belief sich auf etwa 10 Minuten. Das Volumen des fertigen Schaums betrug etwa 280 ml. Das Schaumprodukt hatte ein gelbes Aussehen, wies eine gute Rückprallelastizität und eine flexible, offenzellige Struktur auf, schrumpfte beim Trocknen um weniger als 20 % und besaß eine Textur, die im trockenen Zustand hart war, aber im feuchten Zustand weich wurde.

Beispiel 12

25 g der gemäß Beispiel 2 hergestellten Harzkomponente wurden mit einer wäßrigen Reaktionskomponente umgesetzt, die 50 g Wasser und 50 g Raney-Nickelschwamm in Suspension enthielt. Die Zerschäumungszeit betrug etwa 20 Sekunden, die Auftreibzeit etwa 5 Minuten und die zum Härten erforderliche Zeit etwa 12 Minuten. Das Endvolumen belief sich auf etwa 200 ml. Das Schaumprodukt wies ein schwarzes Aussehen mit einer offenzelligen Struktur auf.

Beispiel 13

20 g der gemäß Beispiel 2 hergestellten Harzkomponente wurden mit einer wäßrigen Reaktionskomponente umgesetzt, die 50 g Wasser und 50 g eines Gemisches aus Humus, Sand und Vermiculit in Suspension enthielt. Die beobachtete Zerschäumungszeit betrug 3 Minuten, die Auftreibzeit etwa 4 Minuten und die Schlußzeit zum Härten etwa 6 Minuten. Das Endvolumen belief sich auf etwa 180 ml. Das Produkt war durch eine weiche, offenzellige Struktur gekennzeichnet, die flexibel war und bei der Handhabung nicht krümelte.

Beispiel 14

20 g der gemäß Beispiel 2 hergestellten Harzkomponente wurden mit 20 g einer wäßrigen Komponente umgesetzt, die aus Wasser und 1,5 Gewichtsprozent eines weichen Holzstoffbreies bestand. Die beobachtete Zerschäumungszeit betrug etwa 5 Sekunden, die Auftreibzeit etwa 3 Minuten und die zum Härten erforderliche Zeit etwa 5 Minuten. Das Endvolumen belief sich auf etwa 200 ml. Das Schaumprodukt war durch eine weiche, offenzellige Struktur

2319706

tur gekennzeichnet, die flexibel aber dennoch ziemlich zäh war.

#### Beispiel 15

20 g der gemäß Beispiel 2 hergestellten Harzkomponente wurden mit einer wäßrigen Reaktionskomponente umgesetzt, die 20 g Wasser und 40 g Sand enthielt. Die beobachtete Zerschäumungszeit betrug etwa 5 Sekunden, die Auftreibzeit etwa 3 Minuten und die Schlußzeit zum Härten etwa 5 Minuten. Das Endvolumen belief sich auf etwa 175 ml. Das Schaumprodukt war durch eine schleifmittelartige Textur und eine offenzellige, flexible Schaumstruktur, die verhältnismäßig einreißbeständig war, ausgezeichnet.

#### Beispiel 16

20 g der gemäß Beispiel 2 hergestellten Harzkomponente wurden mit einer wäßrigen Reaktionskomponente umgesetzt, die 160 g Wasser und 80 g Vermiculit-Staub enthielt. Die beobachtete Zerschäumungszeit betrug etwa 10 Sekunden, die Auftreibzeit etwa 5 Minuten und die Schlußzeit zum Härten etwa 8 Minuten. Das Endvolumen belief sich auf etwa 275 ml. Das Schaumprodukt bestand aus einem halbflexiblen Schaum, der etwa das doppelte Volumen von 100 g Vermiculit plus 160 g Wasser ausfüllte.

#### Beispiel 17

20 g der gemäß Beispiel 3 hergestellten Harzkomponente wurden mit einer wäßrigen Reaktionskomponente umgesetzt, die 20 g Wasser und 5 g feinpulvriges Siliciumdioxid (ein unter dem Warenzeichen "Cabosil M-5" von der Firma Cabot, Inc., Massachusetts, vertriebenes Produkt) enthielt. Die beobachtete Zerschäumungszeit betrug etwa 12 Sekunden,

309846/1054

die Auftreibzeit etwa 5 Minuten und die Schlußzeit zum Härten etwa 6 Minuten. Das Endvolumen belief sich auf etwa 175 ml. Das Schaumprodukt war durch eine steife, offenzellige Struktur gekennzeichnet.

#### Beispiel 18

Um die Brauchbarkeit eines hydrophilen Schaums, der unter Verwendung eines Polyoxyäthylen-polyisocyanats hergestellt worden war, als Bettung für Tiere zu veranschaulichen, wurde eine 50 g-Portion des gemäß der Arbeitsweise des Beispiels 5 hergestellten Polyoxyäthylen-polyisocyanats 3 Sekunden lang mit 50 g Wasser vermischt, und das Gemisch wurde dann auf ein glattes Substrat aufgestrichen. Nach 5 Minuten langem Belassen auf dem Substrat war eine 6 mm dicke Schaumtafel gebildet worden. Die Schaumtafel wurde vom Substrat abgenommen und zu einer Platte vom Format 30 cm x 35 cm zurechtgeschnitten. Die auf dieses Maß zugeschnittene Schaumstoffplatte wurde in einen Standard-Tierkäfig vom Format 30 x 35 cm als Bodenauskleidung eingelegt, in dem zwei mongolische Wüstenmaus-Weibchen untergebracht waren. Sie wurden, wie üblich, mit Futter und Wasser versorgt. Wie festgestellt wurde, ließ sich mit der Schaumstoff-Auskleidung ein äußerst geringes Maß an Geruchsbelästigung und Feuchtigkeit 16 Tage lang aufrecht erhalten, ehe eine Neuauskleidung erforderlich wurde. Die bisher in entsprechenden Käfigen unter analogen Unterbringungsbedingungen für die Tiere verwendete Bettung aus Getreidehökssel erforderte alle 10 Tage eine Erneuerung, um die Belästigung durch Geruch und Feuchtigkeit auf einem erträglich niedrigen Niveau zu halten.

Beispiel 19

Um die Brauchbarkeit des Polyoxyäthylen-polyisocyanats für die Herstellung eines hydrophilen, Pflanzensämlinge enthaltenden Schaumstoffes zu veranschaulichen, wurde ein Grassamen/Schaumstoff-Verbundmaterial zu einer handlichen Schaumstoffplatte verformt, und es wurde festgestellt, daß nach dem Ausbreiten auf dem Erdboden und nach üblicher Bewässerung das Saatgut keimte und einen gleichmäßigen Rasenteppich lieferte. Dieses Schaumstoff-Verbundmaterial war hergestellt worden durch Versetzen von 25 g des gemäß Beispiel 2 hergestellten Polyoxyäthylen-triisocyanats unter gutem Rühren mit einem Gemisch aus 25 g Wasser und 1,0 g eines einjährigen italienischen Raigras-Samens. Nach einem 5 Sekunden langen Durchmischen zwecks Erreichen des Anfangs-Zerschäumungszustandes wurde das Reaktionsgemisch auf eine Glasplatte vom Format 30,5 x 30,5 cm (12 x 12 inch) gegossen und expandieren gelassen, und es härtete in 5 Minuten zu einem nicht-klebrigen Flächenstück aus. Das entstandene Schaumpolster wies eine Dicke von etwa 6 mm auf. Die eine Hälfte des Schaumstoffpolsters wurde bei 25°C und einer relativen Feuchtigkeit von 30 % einen Monat lang im Dunkeln stehen gelassen, ohne daß hierbei ein sichtbares Keimen des Grassamens erfolgte. Die verbleibende andere Hälfte des Saatgut/Schaumstoff-Polsters wurde durch Bewässern mit 50 ml Wasser, das alle 48 Stunden aufgespritzt wurde, feuchtgehalten. Nachdem man diese Schaumstoffhälfte 6 Tage lang dem Tageslicht ausgesetzt hatte, keimte das Gras und lieferte nach 11 Tagen einen gleichmäßigen grünen Rasenteppich.

Die erste Hälfte des Schaumstoff/Saatgut-Polsters, die einen Monat lang in der Dunkelheit und in nicht-gekeimtem Zustand aufbewahrt worden war, wurde dann in der

2319706

vorangehend beschriebenen Weise bewässert und in das Tageslicht gebracht. Auch in diesem Fall trat dann in 7 Tagen ein Keimen ein, und es hatte sich in 12 Tagen ein gleichmäßiger grüner Rasenteppich gebildet.

#### Beispiel 20

Um die Brauchbarkeit des Polyoxyäthylen-polyisocyanats zur Herstellung von Schäumen mit attraktiven Färbungen zu veranschaulichen, wurde eine 10 g-Portion des gemäß Beispiel 3 hergestellten Polyoxyäthylen-tetraisocyanats mit 10 g Wasser vermischt, das 0,5 g Hansgelb-Farbstoff enthielt. Nach 5 Minuten nahm die gebildete gelbe, gehärtete, hydrophile, flexible Schaummasse, wie festgestellt wurde, ein Volumen von 160 ml ein.

#### Beispiel 21

Um die Bindung eines Enzyms in seiner aktiven Form an die erfindungsgemäße hydrophile Polymerisat-Grundmasse zwecks Bildung einer neuartigen, technisch gut brauchbaren Katalysatorfläche zu veranschaulichen, wurden 20 g des gemäß Beispiel 3 hergestellten Polyoxyäthylen-polyisocyanats umgesetzt mit 20 ml destilliertem Wasser, in dem Kristalle roher Urease, die unter Verwendung von 500 ml 32 %igen <sup>wässrigen</sup> Acetons aus 100 g Jackbrotfuchtmehl extrahiert worden waren, gelöst waren. Die entstandene, zu Beginn sahneartig schäumende Masse wurde in ein 30 cm langes Polyäthylenrohr von 38 mm Durchmesser gegossen und darin expandieren und bis zu seinem Maximalvolumen 10 Minuten lang aushärten gelassen. Die Oberflächenhaut wurde an beiden Enden der Schaumsäule abgeschnitten. Die so erhaltene hydrophile, offenzellige Schaumsäule wurde 16 Stunden lang bei 25°C kontinuierlich mit einem frischen Strom

309846/1054

von 2 Liter destilliertem Wasser, das 5 % eines Phosphatpuffers vom  $p_H$  7 enthielt, gewaschen.

Nun wurden 250 ml einer 3 %igen wäßrigen Harnstofflösung, die 10 % eines Phosphatpuffers vom  $p_H$  7 enthielt, 1 1/2 Stunden lang durch die Säule geschickt, wobei die Temperatur  $25^{\circ}\text{C}$  betrug. Die Titration der vereinigten Filtrate mit 1 n-HCl ergab, daß 67,8 % des Harnstoffs in Ammoniak plus  $\text{CO}_2$  umgewandelt worden waren. Der gleiche Test wurde periodisch 6 Wochen lang wiederholt, wobei die Säule zwischen den Versuchen gründlich mit destilliertem Wasser gewaschen wurde. Die Harnstoff-Umwandlungen lagen bei jedem Versuch nie unter 63 % und erreichten in einigen Fällen sogar 82 %.

#### Beispiel 22

Um das Verschließen der Endgruppen eines Polyoxyäthylen-diols mit einem Polyisocyanat mit einer Funktionalität von über 2 zu veranschaulichen und die Gewinnung von Polyisocyanat-Schäumen daraus zu erläutern, die eine höhere Vernetzungsdichte und überlegene physikalische Eigenschaften, eine geringere Löslichkeit und eine größere Hydrolysebeständigkeit aufweisen als Schäume aus Polyoxyäthylen-diisocyanaten, wurde eine 1000 g-Portion eines Polyoxyäthylenglykols, d.h. 0,25 OH-Äquivalente, mit einem Durchschnitts-Molekulargewicht von 4 000 bei  $110^{\circ}\text{C}$  und 10 Torr 2 Stunden lang entgast. Zu dieser entgasten Flüssigkeit wurden als nächstes bei  $60^{\circ}\text{C}$  200 g, entsprechend 0,5 Mol, eines 1,5 Äquivalente NCO ausmachenden Polymethylen-polyphenylisocyanats zugesetzt, das im Handel unter der Bezeichnung "PAPI 901" von der Firma Upjohn Co.

vertrieben wird. Dieses letztgenannte Material wies nahezu 3 Isocyanatgruppen pro Molekül und ein Isocyanat-Äquivalentgewicht von 133 auf. Es bildete sich eine dunkle Reaktionslösung, die 5 Stunden bei 60 bis 70°C gerührt wurde, und danach hatte der NCO-Gehalt einen konstanten Wert von 0,825 mÄq NCO/g erreicht gegenüber einem theoretischen Wert von 0,833 mÄq NCO/g. Der als Produkt entstandene dunkle Sirup verfestigte sich bei 45°C unter Bildung einer braunen, wachsartigen Masse.

Bei Zusatz von 10 g Wasser zu 10 g des so hergestellten flüssigen Polyisocyanats bei 60°C beobachtete man eine Zerschäumungszeit von 3 Sekunden, eine Auftreibzeit von 1,5 Minuten und eine Zeit von 4 Minuten bis zum Eintritt der Nichtklebrigkeit. Das Volumen des fertigen Schaumes betrug 190 ml. Ein so hergestellter, zylindrischer, gelbbrauner, weicher, flexibler, stark hydrophiler Schaum ging beim Trocknen um 16 % seines Querschnittsdurchmessers ein.

#### Beispiel 23

Um die Brauchbarkeit von Mischpolymerisaten aus 75 % Äthylenoxyd und 25 % Propylenoxyd zusammen mit Methylendicyclohexyldiisocyanat zur Bildung eines Triisocyanats zu veranschaulichen, das leicht mit Wasser unter Bildung hydrophiler Schäume reagiert, wurde ein Gemisch aus 13,4 g, entsprechend 0,1 Mol, Trimethylolpropan und 0,6 g, entsprechend 0,01 Mol, Kaliumhydroxyd bei 100 bis 180°C in Gegenwart von 250 g Äthylenoxyd unter einem Druck von 1,4 bis 7 kg/cm<sup>2</sup> verrührt. Nach 3 Stunden war der Reaktionsdruck auf 1 Atmosphäre gefallen. Das so erhaltene



sirupöse Reaktionsprodukt wurde dann mit 250 g Propylenoxyd unter Rühren bei 100 bis 180°C und unter einem Druck von 1,4 bis 5,1 kg/cm<sup>2</sup> 4 Stunden lang umgesetzt, wonach der Reaktionsdruck bei 100°C auf eine Atmosphäre fiel. Das hierbei entstandene sirupöse Reaktionsprodukt, das eine braune Färbung aufwies, wurde mit 500 g Äthylenoxyd versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden bei 100 bis 180°C gerührt, und danach fiel der Reaktionsdruck auf 1 Atmosphäre bei 100°. Aus dem so erhaltenen braunen Öl wurden flüchtige Bestandteile bei 50 bis 100°C und 10 Torr durch Abstreifen entfernt, und es hinterblieben 978 g eines braunen Sirups mit einem Hydroxyl-Gehalt von 0,32 mÄq OH/g gegenüber einem theoretischen Wert von 0,31 mÄq OH/g.

Zu 931 g des so hergestellten, 0,30 OH-Äquivalente ausmachenden Triols wurden 88,0 g, entsprechend 0,32 Mol, Dicyclohexylmethan-diisocyanat zugesetzt. Die Lösung wurde 8 Stunden bei 60°C gerührt, und danach erreichte der NCO-Gehalt des Polymerisats einen konstanten Wert von 0,33 mÄq/g gegenüber einem theoretischen Wert von 0,32 mÄq/g. Das Triisocyanat-Produkt erwies sich als ein hell-bersteinfarbener Sirup mit einer Viskosität von 12 000 Centipoisen bei 25°C (bestimmt im Brookfield-Viskosimeter).

Zu einer 10 g-Portion des vorangehend beschriebenen Triisocyanats, die 0,1 g des oberflächenaktiven Silicons, das unter der Bezeichnung "L520" von der Firma Union Carbide im Handel vertrieben wird, enthielt, wurden unter kräftigem Durchmischen 10 g Wasser zugesetzt. Innerhalb von 4 Sekunden bildete sich ein dicker, sahnartiger Schaum. Nach 1 Minute erreichte der Schaum sein Maximalvolumen von 180 ml. Nach 3 Minuten wies der Schaum eine

nicht-klebrige Oberfläche auf.

Eine getrocknete Scheibe des Schaumproduktes von 2 cm Durchmesser zeigte eine Flächenquellung um 12 %, wenn sie 24 Stunden lang der Einwirkung von Wasser bei 25°C ausgesetzt wurde.

#### Beispiel 24

Um die Herstellung eines flexiblen, hydrophilen Schaumes aus einem Polyoxyäthylenpolyol mit einer Hydroxyl-Funktionalität von über 2 zu veranschaulichen, wurde ein Polyisocyanat mit Katalysatoren und oberflächenaktiven Mitteln gemeinschaftlich und zu gleicher Zeit nach Art eines Einstufenverfahrens (one shot manner) mit großen Wassermengen in folgender Weise umgesetzt. 30,9 g, entsprechend 0,01 Mol bzw. einem OH-Äquivalent von 0,03, eines Polyoxyäthylentriols mit einem Durchschnitts-Molekulargewicht von 3 092, das nach den Angaben des Beispiels 2 hergestellt worden war, wurden mit 5,5 g, entsprechend 0,0305 Mol bzw. einem NCO-Äquivalent von 0,063, eines Diisocyanats, ferner mit 0,1 g eines unter der Bezeichnung "L520" von der Firma Union Carbide im Handel vertriebenen oberflächenaktiven Silicons und 0,05 g Dibutylzinndilaurat plus 0,05 g N-Methyldiäthanolamin vermischt. Dieses Gemisch wurde unmittelbar mit 50 g Wasser unter lebhaftem Rühren vermischt. Es bildete sich innerhalb von 3 Sekunden ein sahnartiger Schaum. Innerhalb von 2 Minuten erreichte der Schaum sein Maximalvolumen von 400 ml und er wies nach 5 Minuten eine nicht-klebrige Oberfläche auf.

#### Beispiel 25

Um die Brauchbarkeit von Mischpolymerisaten aus 10 % Butylen-

oxyd und 90 % Äthylenoxyd zusammen mit 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat zur Herstellung eines wasserlöslichen Tetraisocyanats, das beim Vermischen mit Wasser leicht hydrophile Schäume bildet, zu veranschaulichen, wurde eine Anschlammung von 13,6 g (entsprechend 0,1 Mol) wasserfreiem Pentaerythrit, der 0,5 g frisch hergestelltes Triäthylxoniumfluorborat enthielt, in 250 g Äthylenoxyd bei 50 bis 100°C und unter einem Druck von 1,4 bis 3,5 kg/cm<sup>2</sup> 45 Minuten lang gerührt, wonach der Druck auf 1 Atmosphäre abfiel. Zu dem hierbei erhaltenen braunen Öl wurde bei 10°C eine Lösung von 100 g frisch über Natriumhydrid destilliertem Tetrahydrofuran in 650 g Äthylenoxyd im Laufe von 45 Minuten gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei 10 bis 20°C und danach 1 Stunde bei 20 bis 40°C gerührt, und dann fiel der Druck auf 1 Atmosphäre ab. Aus dem entstandenen braunen Öl wurden flüchtige Bestandteile bei 50 bis 60°C und 10 Torr durch Abstreifen entfernt, und es hinterblieben 988 g eines hellbraunen Öls mit einem Hydroxyl-Gehalt von 0,405 mÄq OH/g gegenüber einem theoretischen Gehalt von 0,394 mÄq OH/g.

Zu 247 g (entsprechend 0,1 OH-Äquivalenten) des so hergestellten Tetraols wurden 26,2 g (entsprechend 0,105 Mol) Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat zugesetzt, und die Reaktionslösung wurde 5 Stunden bei 60°C gerührt, wonach der Isocyanat-Gehalt einen konstanten Wert von 0,380 mÄq/g erreicht hatte gegenüber einem theoretischen Wert von 0,385 mÄq/g. Das Tetraisocyanat-Produkt bestand aus einem bernsteinfarbenen Sirup mit einer Viskosität von 15 750 Centipoisen bei 25°C (gemessen im Brookfield-Viskosimeter).

Eine 10-g-Portion des Tetraisocyanats, die 0,1 g des oberflächenaktiven Silicons der Firma Union Carbide mit der Handelsbezeichnung "L520" enthielt, wurde unter gutem

Durchmischen mit 10 g Wasser versetzt. Innerhalb von 5 Sekunden bildete sich ein dicker sahnartiger Schaum. Nach 1 1/2 Minuten hatte der Schaum sein Maximalvolumen von 175 ml erreicht. Nach 3 Minuten wies der Schaum eine nicht-klebrige Oberfläche auf.

Eine getrocknete Scheibe des Schaums von 2 cm Durchmesser zeigte eine Flächenquellung um 9 %, wenn sie Wasser 25 Stunden bei 25°C ausgesetzt worden war.

#### Beispiel 26

Um die Leichtigkeit zu veranschaulichen, mit der verschiedene Substrate mit den erfindungsgemäßen Harzkomponenten beschichtet oder imprägniert werden können, um Schaumbeschichtungen oder Verbundmaterialien zu bilden, die mit dem Substrat ein vollständiges Ganzes bilden, wurden die nachstehend angeführten Substrate auf einer Seite mit einem Harz beschichtet, das aus 100 Gewichtsteilen des Tri- und Diisocyanat-Gemisches des Beispiels 5 gebildet war und 0,1 Gewichtsteil des oberflächenaktiven Silicons mit der Handelsbezeichnung "L520" enthielt. Die mit der Beschichtung versehenen Substrate wurden dann 45 Sekunden lang in Wasser von 50°C getaucht, um die flexiblen Schaumpolster zu entwickeln, die in jedem Fall mit dem Substrat zu einem integrierten Material verbunden waren.

Tabelle VII

<u>Substrat</u>	<u>Format (cm)</u>	<u>Harz (g)</u>	<u>durchschnitt- liche Dicke des Schaum- polsters (mm)</u>
reguläres Kraftpapier	10 x 40	15	4,5
Musselintuch	10 x 40	15	5,5
nicht mit einem Rücksei- tenbelag versehener Na- delteppich aus Polypropy- lenfasern (Dichte 0,05 g/cm <sup>2</sup> )	20 x 40	30	4,5
12 mm dickes Sperrholz	10 x 20	7,5	4,3

Beispiel 27

Die Arbeitsweise des Beispiels 26 wurde unter Verwendung eines nicht mit einem Rückseitenbelag versehenen Polypropylenfaser-Teppichstücks vom Format 20 x 24 cm wiederholt mit der Abänderung, daß zunächst 30 g des Harzes lebhaft mit 30 g Wasser bei 25°C 3 Sekunden lang durchmischt wurden, um einen dicken, sahnartigen Schaum zu erzeugen. Dieser Schaum wurde sofort mit einer Rakel auf eine Seite des Teppichs als gleichmäßige Schicht aufgetragen. Innerhalb von 2,5 Minuten expandierte der Schaum und härtete zu einem 5 mm dicken, nicht-klebrigen Schaumpolster aus, das mit dem Teppich zu einem vollständigen Ganzen verbunden war.

Beispiel 28

Es wurde die Arbeitsweise des Beispiels 26 wiederholt mit der Abänderung, daß ein 25 x 100 cm großes Stück des Musselin-

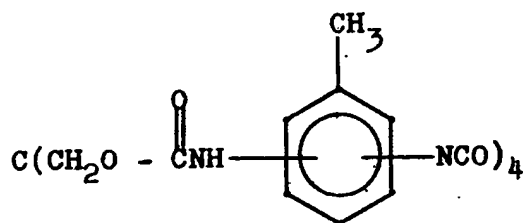
tuches durch und durch mit 15 g der Harzformulierung durchtränkt und danach 60 Sekunden lang in Wasser von 50°C getaucht wurde.

Es wurde ein 6 mm dickes Polster aus flexiblem Schaum erzeugt, der in seiner Mitte das Musselintuch zu einem vollständigen Ganzen verbunden enthielt. Dieses Produkt absorbierte Wasser sehr stark und war als Wischtuch brauchbar und in seiner Wirksamkeit dem Fensterleder ähnlich. Es ist auch brauchbar als Futterstoff für Kleider und Anzüge, als Schuh- und Stiefelfutter und als Einlegesohle, ferner für die verschiedenen Typen von Gas- und Flüssigkeitsfiltern, für Decken von geringem Gewicht, Matratzenbezüge, Untersätze, Tischtücher, Windeln, Inkontinenz-Materialien, für Polsterwaren, Matratzendrell, Vorhangstoffe, schallschluckende Wandverkleidungen, Rückseitenbeläge von Teppichen und groben Wolldecken, Badezimmer- und Schlafzimmer-Pantoffel u.dgl.mehr.

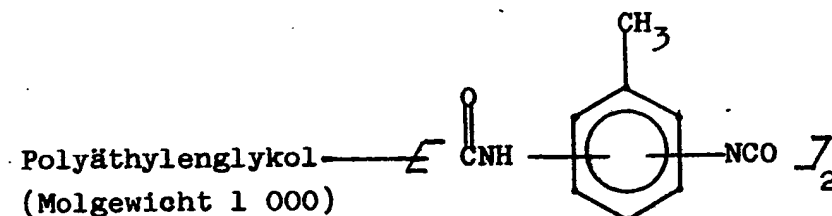
#### Beispiel 29

Eine Anschlämmung von 100 g Pentaerythrit (entsprechend 0,735 Mol mit 2,94 OH-Äquivalenten) in 860 g Tolylendiisocyanat (4,95 Mol mit 9,9 Äquivalenten NCO-Gruppen/g, wobei das Verhältnis des 2,4-Isomeren zum 2,6-Isomeren 80 : 20 betrug) wurde 24 Stunden lang durchgerührt. Es entstand eine orangefarbene Lösung. Zur orangefarbenen Lösung wurden 1 000 g entgastes Polyoxyäthylenglykol (entsprechend 1 Mol mit 2,0 HO-Äquivalenten) zugesetzt. Diese Reaktionskomponenten wurden 4 Stunden bei 67°C gerührt und danach schloß sich ein weiteres 16 Stunden langes Rühren bei 25°C an, wonach der Isocyanat-Gehalt einen konstanten Wert von 2,63 mÄq NCO-Gruppen/g gegenüber einem theoretischen Wert

von 2,56 mÄq NCO-Gruppen/g erreichte. Das entstandene Produkt wies eine orange Färbung und eine viskose sirupöse Konsistenz bei 25°C auf, und die Analyse ergab, daß es aus einer Lösung von etwa 31 Gewichtsprozent (42,5 Mol-%) der Verbindung der Formel



die ein (theoretisches) Molekulargewicht von 832 besitzt, und von etwa 69 Gewichtsprozent (57,5 Mol-%) der Verbindung der Formel



bestand. Der tatsächliche NCO-Gehalt des Gemisches betrug 2,63 mÄq NCO-Gruppen/g gegenüber einem theoretischen Wert von 2,56 mÄq NCO-Gruppen/g.

Es wurde eine Reihe von Umsetzungen unter Verwendung des so gewonnenen endständig-substituierten Produktgemisches dieses Beispiels und von Wasser durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tabelle VIII zusammengestellt.

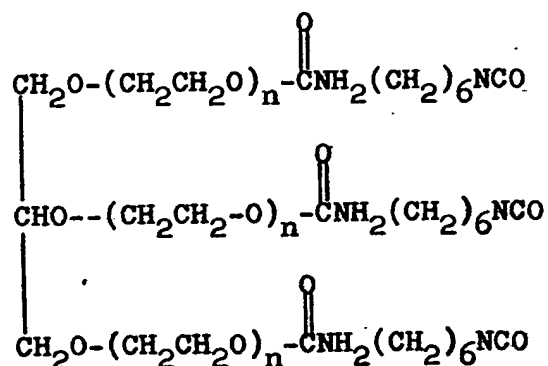
Tabelle VIII

Ver- such Nr.	endständig substitu- iertes Harz- gemisch des Beispiels 29 g (Äq.NCO)	Wasser g (Mol)	Mole H <sub>2</sub> O/NCO- Gruppen	Zer- schäu- mungs- zeit	Auf- treib- zeit	Här- tungs- zeit	Volu- men des ferti- gen Schaums ml	Gel %	Schaum- eigen- schaf- ten
1	6,1 (0,016)	1,8 (0,10)	6,30	5	3	4	55	95	grobe, offene Zel- len, halb-flexibel
2	"	5,0 (0,28)	18,7	6	3	4	50	95	"
3	"	10,0 (0,56)	37,4	5	3	5	75	95	"
4	"	15,0 (0,83)	55,4	5	3	5	120	95	"
5	"	20,0 (1,1)	73,2	5	5	7	100	95	"
6	"	30,0 (1,7)	113	6	5	6	100	95	"
7	"	50,0 (2,8)	187	8	6	7	90	95	15 ml H <sub>2</sub> O in sepa- rater Phase unter dem Schaum
8	"	75,0 (4,2)	280	8	6	7	80	95	40 ml H <sub>2</sub> O in sepa- rater Phase unter dem Schaum



Beispiel 30

Zu 1030 g (entsprechend 1 Äquivalent OH) eines Triols, das aus 92 g (entsprechend 1 Mol) Glycerin und 3030 g Äthylenoxyd hergestellt worden war, wurden 168 g (entsprechend 1 Mol) 1,6-Diisocyanatohexan zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde bei 60 bis 70°C 6 Stunden lang gerührt, wonach der Isocyanat-Gehalt des Harzproduktes einen konstanten Wert von 0,827 mÄq NCO/g erreichte gegenüber einem theoretischen Wert von 0,835 mÄq NCO/g. Das entstandene hellgelbe sirupöse Produkt verfestigte sich bei 35 bis 40°C zu einem wachsartigen Feststoff, und dieser entsprach, wie die Analyse ergab, der folgenden (idealisierten) Formel:



in der n etwa 25 ist und das (theoretische) Molekulargewicht 3 594 beträgt. Das Harzprodukt wurde unter Verwendung verschiedener Wassermengen zur Umsetzung gebracht, und hiermit wird eine Arbeitsweise zur Umwandlung eines durch ein aliphatisches Diisocyanat endständig verschlossenen Polyols in Schäume mit hoher Vernetzungsdichte offenbart. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tabelle IX zusammengestellt.

Tabelle IX

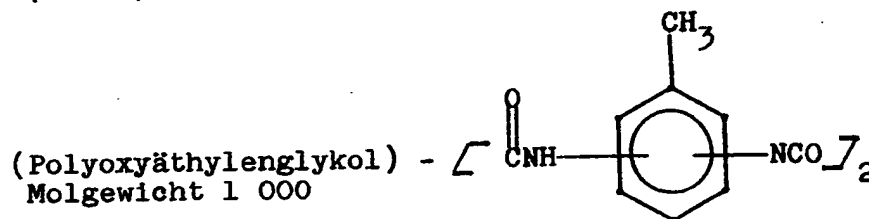
Ver- such Nr.	Harz des Beispiels 30	Wasser	Mole H <sub>2</sub> O/NCO- Gruppen	Zer- schäu- mungs- zeit	Auf- treib- zeit	Här- tungs- zeit	Volu- men des ferti- gen Schaums ml.	Gel %	Schaum- eigen- schaf- ten
	g (Aq.NCO)	g (Mol)		Sek.	Min.	Min.			
1	36 (0,03)	4,5 (0,25)	8,35	5	4	6	310	>95	flexibler Schaum, große ungleich- mäßige Zellen
2	"	9,0 (0,5)	16,7	5	4	5	400	>95	weicher, flexibler Schaum, kleine gleichmäßige Zellen
3	"	18,0 (1,0)	33,4	4	3	5	400	>95	"
4	"	36,0 (2,0)	66,8	4	3	5	380	92	"
5	"	90,0 (5,0)	167	3	3	5	350	90	20 ml H <sub>2</sub> O in sepa- rater Phase
6	"	360,0 (20)	668	3	4	4	380	92	300 ml H <sub>2</sub> O in sepa- rater Phase

2319706

309846/1054

Beispiel 31

Um die Vernetzung und die dreidimensionale Schaumbildung bei Verwendung eines durch Diisocyanate endständig verschlossenen Polyoxyäthylenglykols unter Mitverwendung eines Polyamins während des Verschäumens zu veranschaulichen, wurde eine Reihe von Umsetzungen unter Verwendung von Diäthylentriamin ("DETA"), Wasser und eines durch Diisocyanatreste endständig substituierten Polyoxyäthylenglykol-Harzproduktes ("DPG") der Formel



das ein (theoretisches) Molekulargewicht von 1348 und einen tatsächlichen NCO-Gehalt von 1,42 mÄq NCO-Gruppen/g aufweist gegenüber einem theoretischen Wert von 1,49 mÄq NCO-Gruppen/g, durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle X zusammengestellt.

Beispiel 32

Zur Veranschaulichung des Vernetzens und der dreidimensionalen Schaumbildung bei Verwendung eines durch Diisocyanatgruppen endständig verschlossenen Polyoxyäthylenglykols unter Mitverwendung eines Polyols während des Verschäumens wurde eine Reihe von Umsetzungen durchgeführt, bei der Glycerin, Wasser und ein durch Diisocyanatreste endständig verschlossenes Polyoxyäthylenglykolharz "DPG" zur Anwendung kam. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tabelle XI zusammengestellt.

Tabelle X

Ver- such Nr.	"DPG-Harz"	Wasser	"DETA"	Mole H <sub>2</sub> O/NCO- Gruppen	Zer- schäu- mungs- zeit	Auf- treib- zeit	Här- tungs- zeit	Volu- men des fer- tigen Schaums ml	Gel %
	g (Äq.NCO)	g (Mol)	g (Äq.NH)		Sek.	Min.	Min.		
1	20 (0,030)	20 (1,1)	keines	27	<5	2	4	270	4
2	"	"	0,0034 (0,0001)	"	<5	2	4	260	17
3	"	"	0,0068 (0,0002)	"	<5	2	3	255	20
4	"	"	0,034 (0,001)	"	<5	2	3	210	58
5	"	" (1,0)	0,068 (0,002)	"	<5	2	3	195	92
6	"	" (1,0)	0,34 (0,01)	"					

gelierte vor dem Verschäumen

Tabelle XI

Ver- such Nr.	"DPG"-Harz g (Äq.NCO)	Wasser g (Mol)	Glycerin g (Äq.OH)	Mole H <sub>2</sub> O/NCO- Gruppen	Zer- schäu- mungs- zeit Sek.	Auf- treib- zeit Min.	Här- tungs- zeit Min.	Volu- men des ferti- gen Schaums ml	Gel %
1	20 (0,030)	20 (1,1)	keines	27	<5	2	4	290	6
2	"	"	0,0031 (0,0001)	"	<5	2	4	275	8
3	"	"	0,0062 (0,0002)	"	<5	2	3	250	18
4	"	"	0,031 (0,001)	"	<5	2	3	250	39
5	"	"	0,062 (0,002)	"	<5	2	3	240	87
6	"	"	0,31 (0,01)	"	<5	2	3	250	95
7	"	"	0,62 (0,02)	"	<5	2	3	250	>98

52

2319706

59

309846/1054

2319706

Beispiel 33

Um die Vernetzung und die dreidimensionale Schaumbildung bei Verwendung eines durch Diisocyanatgruppen endständig verschlossenen Polyoxyäthylenglykols unter Mitverwendung eines Polythiols während des Verschäumens zu veranschaulichen, wurde eine Reihe von Umsetzungen durchgeführt, bei denen ein von der Firma Carlisle Chemical Co. unter der Bezeichnung "Q 43" im Handel vertriebenes Tetrakis-( $\beta$ -mercapto-propionat) zur Anwendung gelangte. Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Tabelle XII zusammengestellt.

Beispiel 34

Es wurde die Arbeitsweise des Beispiels 27 wiederholt mit der Abänderung, daß die 30 g Wasser durch 180 g einer wäßrigen Reaktionskomponente ersetzt wurden, die durch Dispergieren von 60 g Bariumsulfatpulver und 30 g Aluminiumhydrat in 90 g Wasser hergestellt worden war. Der hierbei entstandene und mit der Polsterung zu einem vollständigen Ganzen verbundene Teppich wies verbesserte schallschluckende und entflammungsverzögernde Eigenschaften auf. Dieses laminierte Verbundmaterial war auch als funktionelle und dekorative, federnde Wandverkleidung brauchbar.

Beispiel 35

Es wurde die Arbeitsweise des Beispiels 27 wiederholt mit der Abänderung, daß die 30 g Wasser durch 34,25 g einer wäßrigen Reaktionskomponente ersetzt wurden, die durch Vermischen von 2,7 g (0,025 Mol) Trimethylolpropan, 0,05 g Dibutylzinndilaurat, 1,5 g Fluortrichlormethan und 30 g Wasser hergestellt worden war. Nach dem Auftragen des

309846/1054

Tabelle XII

Ver- such Nr.	"DPG"-Harz	Wasser	"Q-43"	Mole H <sub>2</sub> O/NCO- Gruppen	Zer- schäu- mungs- zeit Sek.	Auf- treib- zeit Min.	Här- tungs- zeit Min.	Volu- men des fertigen Schaums ml	Gel %
1	20 (0,030)	20 (1,1)	keines	27	<5	2	4	300	5
2	"	"	0,012 (0,0001)	"	<5	2	4	300	5
3	"	"	0,024 (0,0002)	"	<5	2	4	280	8
4	"	"	0,12 (0,001)	"	<5	2	3	290	7
5	"	"	0,24 (0,002)	"	<5	2	3	280	23
6	"	"	1,2 (0,01)	"	<5	2	3	280	31
7	"	"	2,4 (0,02)	"	<5	2	3	250	48

2

2319706

309846/1054

Schaums auf die Teppichoberfläche mittels einer Rakel wurde der Materialverband mehrere Minuten in einen auf etwa 80 bis 90°C erwärmten Ofen gegeben. Es entstand ein nicht-klebriges Schaumpolster, das mit dem Teppich zu einem vollständigen Ganzen verbunden war.

Es wurde die Arbeitsweise dieses Beispiels unter Erzielung von im wesentlichen gleichen Ergebnissen mit der Abänderung wiederholt, daß als die nicht mit einem Rückseitenbelag versehene Teppichoberfläche nacheinander die folgenden Materialien verwendet wurden: bedruckter Kunstseiden-Vorhangstoff, Polstermöbelbezugstoff aus Nylon, Matratzendrell aus Baumwollmusselin, flexible Wandbekleidung aus bedruckter grober Leinwand, Glasfaservliesmatten, Gewebe aus gereckten Polyesterfäden, mikroporöse Polyolefinbahn, Leder, Schuhoberleder aus Polyvinylchlorid und saugfähiges Papier.

#### Beispiel 36

Es wurde die Arbeitsweise des Beispiels 35 wiederholt mit der Abänderung, daß das Trimethylolpropan durch 2,63 g (0,025 Mol) Diäthanolamin ersetzt wurde. Es wurden im wesentlichen die gleichen Ergebnisse wie in Beispiel 35 erzielt.

#### Beispiel 37

Um die Leichtigkeit und Einfachheit der Herstellung von Schaumprodukten mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens zu veranschaulichen, wurde die folgende Arbeitsweise durchgeführt. Ein Liter des endständig verschlossenen Polyoxyäthylenpolyol-Produktgemisches des Beispiels 29 wurde bei 60°C in eine Kammer einer Doppeldüsen-Spritzvorrichtung



(Type "Binks Model 181 N") gefüllt. In die andere Kammer wurde 1 Liter Leitungswasser gefüllt. Auf beide Kammern wurde ein Luftdruck von 2,8 bis 3,5 kg/cm<sup>2</sup> aufgebracht.

Der so gebildete, gemeinschaftlich verspritzte Produkt-Aerosolstrom wurde in eine Hohlform geleitet, bis diese bis zu einem 1/20 ihres Fassungsvermögens gefüllt war. Nach Abstellen des Sprühstrahls betrug die Auftreibzeit des Schaumgemisches weniger als 5 Minuten. Nach 10 Minuten war der Schaum nicht-klebrig und konnte von der Form als flexibler, federnder Kuchen abgestreift werden. Aufgrund der völligen Abwesenheit von löslichen Spurenmenngen von Additiven, wie Amin- oder Zinnsalz-Katalysatoren und oberflächenaktiven Mitteln, war dieses Produkt ganz besonders als Haushalts-, Industrie-, Dental- und biomedizinischer Schwamm und als absorbierendes Verbandsmaterial geeignet. Es konnte wegen seiner dreidimensionalen Netzwerkstruktur leicht durch Behandlung im Autoklaven mit Sattdampf von 1 kg/cm<sup>2</sup> Überdruck sterilisiert werden.

#### Beispiel 38

Gemäß einer anderen Abwandlung der in Beispiel 37 beschriebenen gemeinschaftlichen Spritz/Misch-Technik wurde der Produkt-Aerosolstrom kurz auf eine mit einem Anstrich versehene Metalloberfläche gerichtet, bis eine Schicht der vermischten, nicht-verschäumten Mischung von 0,07 bis 0,12 mm abgeschieden war. Nachdem die Verschäumungsreaktion vollständig abgelaufen war, was eine zusätzliche Zeit von ungefähr 3 bis 5 Minuten benötigte, war die Schaumschicht ungefähr 13 mm dick, haftete ganz fest auf dem mit dem Anstrich versehenen Metall und diente

2319706

als ein schlagfester Schutzüberzug auf dem Metallgegenstand. In einem Wiederholungsversuch wurde ein Formentrennmittel, das unter der Bezeichnung "Mold Wiz INF 937" von der Firma Axel Plastics Research Laboratories, Inc. im Handel vertrieben wird, in die Harzkomponente eingearbeitet, bevor diese in die Spritzvorrichtung gefüllt wurde. In diesem Fall konnte der schützende Schaumüberzug leicht und sauber von der Metalloberfläche abgestreift werden, wenn der Schutz gegen Beschädigung durch Schlag nicht mehr erforderlich war.

#### Beispiel 39

Für eine andere Anwendung wurde die Misch/Spritz-Technik des Beispiels 37 in folgender Weise abgewandelt: Der Produkt-Misch-Spritz/Aerosolstrom wurde in einer stationären Stellung gehalten, und zwar mit Richtung nach unten auf ein in Bewegung befindliches Förderband, an dem eine kontinuierliche, 45 cm breite Bahn von nicht mit einem Rückseitenbelag versehenen Nadelteppich-Material befestigt war. Die Bewegungsgeschwindigkeit des Förderbandes war auf die Geschwindigkeit eingestellt, die erforderlich war, um nach Beendigung des Schäumens den Aufbau einer 0,6 cm dicken, in integrierter Bindung vorliegenden Schaumpolsterschicht zu ermöglichen.

Nach einer anderen Abwandlung dieser Arbeitsweise wird das mit der gemeinschaftlich gespritzten Masse beschichtete Teppichmaterial unter einer teflon-beschichteten Stahlrakel vorbeigeführt, und zwar unmittelbar nach dem Inkontaktkommen der zerschäumbaren Masse mit der Teppichoberfläche. Die Anwendung der Rakel gewährleistete eine gute Kontrolle der Gleichmäßigkeit der Dicke des in

309846/1054

integrierter Bindung vorliegenden Teppich-Schaumpolsters.

#### Beispiel 40

Es wurde die Arbeitsweise des Beispiels 39 wiederholt mit der Abänderung, daß ein konventionelles Treibmittel, das Produkt mit der Handelsbezeichnung "Feron", Hersteller Du Pont, mitverwendet wurde. Bei dieser Arbeitsweise wurde das Förderband, an dem das mit der Beschichtung versehene Teppichmaterial befestigt war, durch einen auf etwa 80 bis 90°C vorerwärmten Heißluftofen mit Luftumwälzung geführt, was die Zeit des Härtens und des Trocknens des in integrierter Bindung vorliegenden Teppichpolsters verkürzte. Es wurden gute Ergebnisse sowohl mit Anwendung der Rakel als auch ohne deren Anwendung erzielt.

Alle in dieser Erfindungsbeschreibung erwähnten Zeitintervalle setzen ein an dem Zeitpunkt, an dem die Harzkomponente zum ersten Mal mit dem Wasser in Kontakt kommt. Als nächstes wird die Zerschäumungszeit (cream time) als die Zeit bestimmt, welche die Formulierung zum Einsetzen bzw. Starten des Zerschäumens benötigt, und daran schließt sich die Auftreibzeit an, die das Zeitintervall zwischen dem Einsetzen des Schäumens bis zu dem Punkt, an dem der Schaum sein größtes Volumen einnimmt, darstellt. Danach folgt die Härtungszeit, welche das Zeitintervall vom Einsetzen des Schäumens bis zu dem Zeitpunkt bezeichnet, an dem die Oberfläche des Schaumes frei von jeder Klebrigkeit ist.

Der prozentuale Gel-Gehalt wird ermittelt durch 16 Stunden langes Extrahieren einer 1- bis 3-g-Probe des Schaums mit 500 ml eines Tetrahydrofuran/Dimethylformamid-Gemisches

im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bei 25°C. Der Gelgehalt in Prozent ist das Gewichtsverhältnis des Polymerisates, das unlöslich bleibt, zum Gewicht der Polymerisatprobe.

Die nach der Lehre der vorliegenden Erfindung erhaltenen Schäume bzw. Schaumstoffe finden zahlreiche und vielfältige Anwendungen. Sie können ihrer Natur nach flexibel, halb-hart oder hart sein. Zu den weiteren Möglichkeiten der Anwendung gehören - ohne daß hiermit irgendeine Beschränkung ausgesprochen sein soll - die Verwendung als elastomere Dichtungsmittel, Überzüge, Kissen, Polster, Schwämme, Einbettungs- oder Einkapselungsmaterialien, Imprägniermittel, Überzugsmassen und Lamine für Gewebe, Tuche, Faserstoffbahnen und andere poröse Substrate, Schichtstoffe, Kittmassen, glasfaser-verstärkte Schichtstoffe, Oberflächenveredelungsmittel, Schaumstoffdichtungen, Schallschluckmaterialien, entflammungsverzögernde Mittel und Bindemittel für Raketentreibstoffe.

Die erfindungsgemäßen Schäume sind, wie gefunden wurde, beständig gegen Lösungsmittel, wie Benzol, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, die Polyurethanschäume mit linearen Strukturen typisch angreifen.

Die Einfachheit und die narrensichere Art der Herstellung der Schäume ohne kostspielige Aufwendungen für Apparaturen machen die Erfindung auch in wirtschaftlicher Hinsicht besonders anziehend.

Patentansprüche

1. Zur Herstellung von vernetzten, eine dreidimensionale Netzwerk-Struktur aufweisenden, hydrophilen Schäumen bestimmte verschäumbare Massen, dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen aus einer ersten Komponente, die ihrerseits aus einem durch Isocyanat-Endgruppen verschlossenen Polyoxyäthylenpolyol mit einer Reaktionsfunktionalität von über 2 besteht, einer zweiten, einen wäßrigen Reaktionsteilnehmer darstellenden Komponente und gegebenenfalls einer dritten Komponente bestehen, die ein Vernetzungsmittel mit einer Reaktionsfunktionalität von über 2 darstellt, in welchem Fall die Reaktionsfunktionalität des Polyols etwa gleich 2 sein kann, wobei das Verhältnis der Mole  $H_2O$  in der zweiten Komponente zu den Molen NCO-Gruppen in der ersten Komponente etwa 6,5 bis etwa 390 beträgt.
2. Verschäumbare Masse gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyol in der ersten Komponente in einer Menge von etwa 3 Gewichtsprozent bis zu etwa 100 Gewichtsprozent vorhanden ist und darin ein durch Endgruppen verschlossenes Polyoxyäthylenpolyol, das ein Endglied mit einer Isocyanat-Funktionalität von 2 aufweist, in einer Menge von 0 % bis zu etwa 97 Gewichtsprozent vorhanden ist.
3. Verschäumbare Masse gemäß den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyoxyäthylenpolyol-Molekülbestandteil des durch Isocyanat-Endgruppen verschlossenen Gliedes ein Durchschnitts-Molekulargewicht von etwa 200 bis etwa 20 000 und eine Hydroxyl-Funktionalität von etwa 2 bis etwa 6 aufweist.

4. Verschäumbare Masse gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Durchschnitts-Molekulargewicht des durch Isocyanat-Endgruppen verschlossenen Gliedes etwa 600 bis 6 000 beträgt.
5. Verschäumbare Masse gemäß jedem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Reaktionskomponente aus Wasser, einer wäßrigen Anschlammung, einer Suspension oder Emulsion oder Lösung in Wasser besteht.
6. Verschäumbare Masse gemäß jedem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die zweite Komponente bis zu 800 Gewichtsprozent eines Zusatzstoffes für das Wasser enthält.
7. Verschäumbare Masse gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Zusatzstoff für das Wasser aus einem organischen oder anorganischen Salz, einem Alkohol oder Amin, einer Säure, aus Polymerisat-Latices, einer Harz- oder Wachs-Dispersion, einem entflammungsverzögernden Mittel, einem Fungicid, Füllstoff, Treibmittel, aus Fasern, einem Cellulosematerial, einem oberflächenaktiven oder biostatistischen Mittel, einem Pigment, Farbstoff, Zeolit, Enzym, einem in Chelatform vorliegenden Hydrierungs- oder Crack-Katalysator, einem Verdickungsmittel, Stabilisierungsmittel oder Beschleuniger besteht.
8. Verschäumbare Masse gemäß jedem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die dritte Komponente aus einem Vertreter der Gruppe der Polyole, Polyamine, Polythiole oder Polyisocyanate besteht.

9. Verschäumbare Masse gemäß jedem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf ein Substrat aufgebracht oder von einem Substrat aufgesaugt ist.
10. Verfahren zur Herstellung von vernetzten, hydrophilen Schäumen aus einer der in den Ansprüchen 1 bis 9 beanspruchten Massen, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten miteinander vermischt und zur Umsetzung gebracht werden.
11. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten nach dem Vermischen und bevor sie miteinander in Reaktion getreten sind, verspritzt werden.
12. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten separat verspritzt und die verspritzten Komponenten miteinander vermischt werden, ehe sie in Reaktion getreten sind.
13. Verfahren gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten während des gemeinsamen Verspritzens zur Reaktion gebracht werden.
14. Verfahren gemäß jedem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten auf einem Gewebesubstrat zur Reaktion gebracht werden.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**